

Impact of utilization of alternative wood products of less conventional species (cherry and acacia), on the phenolic composition and sensory profile evolution of a red wine

Impacto da utilização de produtos alternativos de madeira de espécies menos convencionais (cerejeira e acácia), na evolução da composição fenólica e perfil sensorial de um vinho tinto

Mariana Ferreira Filipe Tavares

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em

Viticultura e Enologia

Orientador: Jorge M. Ricardo da Silva

Co-orientador: António M. Santos Tomás Jordão

Júri:

Presidente: Doutor Carlos Manuel Antunes Lopes, Professor Associado com Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Vogais: Doutor Jorge Manuel Rodrigues Ricardo da Silva, Professor Catedrático do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Doutora Sofia Cristina Gomes Catarino, Professora Auxiliar Convidada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Lisboa, 2015

Agradecimentos

Ao completar esta fase da minha vida, quero agradecer a todas as pessoas que o tornaram possível.

Ao Professor Doutor Jorge Ricardo da Silva e ao Professor Doutor António Jordão por me terem orientado ao longo deste trabalho e pela dedicação e disponibilidade que sempre demonstraram.

À Quinta da Passarela e a AEB Bioquímica por terem fornecido os materiais necessários à realização deste estudo.

À Diana Faria e ao Daniel Duarte pela disponibilidade e ajuda na parte laboratorial, que foi indispensável para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de Curso e Mestrado no Instituto Superior de Agronomia, que marcaram a minha passagem por esta faculdade.

A todos os outros que ao longo destes dois anos contribuíram para a minha aprendizagem e enriquecimento pessoal: professores, colegas e demais pessoas.

Quero agradecer e dedicar este trabalho aos meus pais, por terem feito da minha vida o seu maior investimento, por todo o apoio e amor que me dedicaram sempre. Esta conquista, como todas as outras, é vossa também.

Resumo

O presente trabalho pretende avaliar as alterações ao longo de 90 dias na composição fenólica e volátil e nas propriedades sensoriais de um vinho tinto envelhecido em contato com aparas de madeira de carvalho português (*Quercus pyrenaica* Willd.), carvalho francês (*Quercus petraea* L.), acácia (*Robina pseudoacacia*) e cerejeira (*Prunus Avium*) e pó de cerejeira (*Prunus Avium*).

Procedeu-se à avaliação da composição química (determinação da intensidade da cor, tonalidade, antocianinas coradas e totais, grau de ionização das antocianinas, fenóis totais, não flavonóides e flavonóides, pigmentos poliméricos e totais, grau de polimerização dos pigmentos e poder tanante). Realizou-se ainda uma análise sensorial dos vinhos.

Constata-se a inexistência de diferenças significativas nos parâmetros antocianinas totais, fenóis totais e não flavonóides, tonalidade, grau de ionização das antocianinas e pigmentos totais, entre todos os vinhos sujeitos ao envelhecimento com diferentes espécies de madeira. Houve diferenças significativas entre os vinhos no final dos 90 dias e entre estes e o vinho inicial (t0) nos parâmetros intensidade da cor, antocianinas coradas, fenóis flavonóides, pigmentos poliméricos, grau de polimerização dos pigmentos e poder tanante.

Quanto à análise sensorial, os resultados mostraram que o uso de carvalho francês, a acácia e a cerejeira em pó foram as amostras com maior pontuação na apreciação global.

Palavras-chave: envelhecimento; alternativos de madeira; acácia; cerejeira; análise sensorial; composição química.

Abstract

The aim of this study was to evaluate the time-dependent changes, in the course of 90 days, in the phenolic and volatile composition and sensory properties in one red wine matured in contact with Portuguese (*Quercus pyrenaica* Willd.) and French (*Quercus petraea* L.) oak, acacia (*Robina pseudoacacia*) and cherry (*Prunus Avium*) wood chips and a cherry (*Prunus avium*) wood powder.

It was evaluated the chemical composition (color intensity and hue, total and colored anthocyanins, degree of ionization of anthocyanins, total phenols, non flavonoid phenols and flavonoid phenols, total and polymeric pigments, degree of polymerization of pigments and tanning power). The sensory analysis was also evaluated for the two wines.

The results allowed to ascertain that the values of the parameters color hue, total anthocyanins, total phenols, non flavonoid phenols, degree of ionization of anthocyanin and total pigments did not show significant differences throughout time. There were significant differences between all wines aged in contact with different species and between this wines and the initial wine (t0) in the parameters color intensity, colored anthocyanins, flavonoid phenols, polymeric pigments, degree of polymerization of pigments and tanning power.

Concerning the sensory analysis, the use of french and acacia wood chips and cherry wood powder were the ones with the higher punctuation on the global appreciation test.

Key-words: ageing; wood alternatives; acacia; cherry; sensorial analysis; chemical composition.

Extended Abstract

The use of wood during the processes of fermentation and/or aging of wines is a part of producing high quality wines. Aging wine in oak barrels brings wine changes of color, structure and aroma, as during this time different reactions occur among phenolic compounds. Traditional aging systems require long time periods and are very costly, and for that reason, recently, alternative methods such as adding wood chips to wine have been developed in order to simplify the aging process, as well as new wood species are being considered for their employment in cooperage.

Traditionally, there are three species of wood used in barrel making: *Quercus petraea* Liebl. and *Quercus robur* L., the most common species in French forests and the American oak *Quercus alba* L. In recent years, heartwood from alternative species are being considered as possible sources of wood for the production of wine such as Acacia (*Robinia pseudoacacia*), Cherry (*Prunus avium*) and Portuguese oak (*Quercus pyrenaica*).

In order to use fragments of woods alternative to oak it is mandatory to know their reaction in the chemical composition of the wine, so the aim of this study was to evaluate the time-dependent changes, in the course of 90 days, in the phenolic and volatile composition and sensory properties in one red wine matured in contact with Portuguese (*Quercus pyrenaica* Willd.) and French (*Quercus petraea* L.) oak, Acacia (*Robina pseudoacacia*) and Cherry (*Prunus Avium*) wood chips and a Cherry (*Prunus avium*) wood powder. The analysis of the chemical composition (color intensity and hue, total and colored anthocyanins, degree of ionization of anthocyanins, total phenols, non flavonoid phenols and flavonoid phenols, total and polymeric pigments, degree of polymerization of pigments and tanning power), and sensory profile were made to all samples.

In general, the differences between polymeric pigments and degree of polymerization allowed us to establish a difference between wines which did not age in contact with any wood and wines aged in contact with wood. The values of the parameters color hue, total anthocyanins, total phenols, non flavonoid phenols, degree of ionization of anthocyanin and total pigments did not show significant differences throughout time. There were significant differences between all wines aged in contact with different species and between this wines and the initial wine (t0) in the parameters color intensity, colored anthocyanins, flavonoid phenols, polymeric pigments, degree of polymerization of pigments and tanning power. With time, the amount of tanning power increased significantly throughout aging, in all samples, being that the higher tanning power was reported for the wine aged in contact with Cherry wood (chips and powder), and the lower for the wine aged in contact with acacia wood, although the differences between all wines at 90 days weren't significant. The amount of

colored anthocyanins showed a decrease between the initial wine and all wines at 90 storage days, except in the case of the wine aged in contact with *Quercus petraea* and *Quercus pyrenaica* wood chips. For the sensory analysis, the samples aged in contact with French and Acacia wood chips and Cherry wood powder obtained a higher punctuation on the global appreciation parameter, thus suggesting this are the kinds of aging more suitable for this wine, on the organoleptic field.

In this work, it was obtained more information about all different wood species impact in wood wine maturation. However, the results showed are not definitive, as several factors remain unknown, thus suggesting that further works about this subject should be continued.

.

Índice Geral

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Extended Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	3
Índice de Quadros.....	5
I. Revisão Bibliográfica.....	6
1. A Madeira e o seu papel na enologia.....	6
1.1 Estrutura anatómica e composição física da madeira de folhosas.....	7
1.2 A Composição química da madeira de folhosas.....	9
1.2.1. Compostos Macromoleculares.....	10
1.2.2. Compostos Extraíveis.....	11
2. Diferentes espécies de madeiras utilizadas para fins enológicos.....	16
2.1 Carvalho.....	17
2.2 Acácia.....	21
2.3 Cerejeira.....	23
2.4 Castanheiro.....	25
3. Produtos Alternativos de Madeira.....	26
3.1 A utilização de produtos de madeira alternativos.....	26
3.2 Processo de Fabrico.....	27
3.2.1. Secagem.....	27
3.2.2. Corte.....	28
3.2.3. Tosta.....	29
3.3 Características dos vinhos conservados em contacto com a madeira.....	31
3.3.1. Fragmentos de madeira vs Barricas.....	34
3.3.2. Características dos vinhos conservados em contacto com madeira de Acácia.....	36
3.3.3. Características dos vinhos conservados em contacto com madeira de Cerejeira.....	37
4. Bibliografia.....	38
II. Objectivos do trabalho.....	62

III. Impact of the utilization of alternative wood products of less conventional species (cherry and acacia) on the phenolic composition and sensory profile evolution of a red wine	63
Abstract.....	63
1. Introduction.....	64
2. Materials and Methods.....	66
2.1 Wine and Wood materials.....	66
2.2 Experimental Conditions.....	66
2.3 Chemical Analysis.....	66
2.4 Sensory Analysis.....	67
2.5 Statistical Analysis.....	67
3. Results and Discussion.....	68
3.1 Evolution of phenolic parameters.....	68
3.2 Sensorial Characteristics.....	77
4. Conclusions.....	80
5. References.....	81
IV. Conclusões finais e perspectivas futuras.....	87
V. Anexos.....	89

Índice de Figuras

Figura 1 - Corte transversal do tronco de uma árvore (LNEC E31).....	8
Figura 2 - Corte transversal de madeira com grão fino (esquerda) e com grão grosseiro (direita).....	8
Figura 3 - Estrutura Química da Celulose.....	10
Figura 4 - Estrutura Química da Galactoglucomana.....	11
Figura 5 - Estrutura Química dos três monómeros fenilpropano constituintes da lenhina.....	11
Figura 6 - Principais ácidos fenólicos presentes na madeira.....	14
Figura 7 – Hidrólise parcial de taninos gállicos e elágicos.....	15
Figura 8 - Distribuição de <i>Quercus alba</i> na América do Norte (A), de <i>Quercus petraea</i> na Europa (B) e de <i>Quercus pyrenaica</i> na Europa (C).....	16
Figura 9 - Corte transversal de tronco de <i>Robinia pseudoacacia</i>	21
Figura 10 - Corte transversal de tronco de <i>Prunus avium</i>	23
Figura 11 - Esquema de produção de aparas de madeira.....	27
Figura 12 - Exemplos de blocos de madeira (A) e aparas de madeira de várias dimensões (B,C,D) (Jordão <i>et al.</i> , 2012).....	29
Figure 13 – Changes in concentrations of total phenols, flavonoid phenols, non-flavonoid phenols and total pigments during the storage process of a red wine in contact with different woods.....	68
Figure 14 - Changes in concentrations of total anthocyanins, colored anthocyanins, degree of ionization of anthocyanins and color intensity during the storage process of a red wine in contact with different woods.....	69
Figure 15 - Changes in concentrations of color hue, polymeric pigments, degree of polymerization and tanning power during the storage process of a red wine in contact with different woods.....	70
Figure 16 - Colored Anthocyanins and color intensity parameters of the wines ageing in contact with different wood chips and powder after 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA).....	73

Figure 17 - Degree of polymerization of pigments and polymeric pigments parameters of the wines ageing in contact with different wood chips and powder after 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA).....	74
Figure 18 - Tanning power and flavonoid phenols parameters of the wines ageing in contact with different wood chips and powder after 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA).....	75
Figure 19 - - Sensorial analysis results for the red wine aged in contact with Portuguese, French and Acacia wood chips and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA).....	77
Figure 20 - Sensorial analysis results for the red wine aged in contact with Cherry wood chips, Cherry wood powder and Standard wine at 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA).....	77

Índice de Quadros

Quadro 1 - Subespécies de Quercus, adaptado de Franco (1971).....	17
Quadro 2 - Limite de percepção olfativo ($\mu\text{g/L}$) e respectivos aromas associados de alguns compostos voláteis e etilfenóis em vinhos tintos.....	33
Quadro 3 - Evolution of all parameters in red wine aged in contact with different wood species (5g/L), initial (t_0) and standard wine at 90 storage days.....	72

I. Revisão Bibliográfica

1. A madeira e o seu uso na Enologia

A utilização da madeira associada ao vinho seja no seu transporte, armazenamento ou vinificação é uma prática que remonta desde há mais de 2000 anos. Na zona da mesopotâmia, no século VII A.C. a madeira de Palmeira era utilizada para a construção de barris. Na Península Ibérica, pensa-se que as técnicas de tanoaria tenham sido introduzidas pelos Celtas no século VI A.C. (Soyez, 1991). O filósofo romano Pliny (ca. 23-79 d.C.) escreveu sobre a tanoaria e o seu uso em processos de vinificação tanto no seu tempo como anteriormente, e Pasteur mostrou como as barricas de carvalho poderiam influenciar o sabor do vinho através da passagem do oxigénio (Johnson, 1971).

Em Portugal a indústria da tanoaria teve, desde sempre, uma forte ligação à atividade vitivinícola. No século XVIII existiam tanoarias dedicadas ao fabrico de barris para água, azeite, farinha e vinho, sendo que estas últimas se dedicavam ao fabrico de tinhas, dornas e cestos para o transporte de uvas e ainda ao fabrico de vasilhas para exportação, ainda que em pequena escala (Nobre da Veiga, 1954).

O crescimento da indústria tanoeira, nomeadamente a vulgarização do uso da madeira para o transporte e conservação do vinho, sofreu um crescimento devido ao desenvolvimento do sector do Vinho do Porto. Contudo, no início do século XX, a utilização da madeira diminuiu devido ao uso de outros materiais, como o zinco, os tanques de cimento armado, os depósitos de plástico (Nobre da Veiga, 1954) e o aço inoxidável (Chatonnet, 1989; Vivas *et al.*, 1991; Belchior, 1995), e ainda devido à vulgarização do comércio de vinho engarrafado.

Nos anos 60, deu-se novamente um novo crescimento da utilização da madeira ao nível do estágio dos vinhos, devido ao reconhecimento da influência positiva deste material no envelhecimento dos vinhos (Dubois, 1989). Tal facto resultou da madeira não ser um material inerte, sendo passível de originar modificações físico-químicas e organoléticas de grande importância nos vinhos (Pontallier *et al.*, 1982; Clímaco, 1987; Boidron *et al.*, 1988; Dubois, 1989; Chatonnet e Boidron, 1989, 1990; Vivas *et al.*, 1991; Clímaco e Duarte, 1992; Chatonnet, 1995; Clímaco e Borralho, 1996; Clímaco *et al.*, 1997; Masson *et al.*, 1997). Foi também nesta década que se realizaram os primeiros estudos sobre a utilização de aparas de madeira para o envelhecimento de vinhos por parte de Singleton e Draper (1961).

Ao longo dos tempos, foram várias as madeiras utilizadas no fabrico de vasilhas para o transporte e conservação de vinhos, tendo sido as madeiras de castanheiro, de pinho, de

eucalipto e de acácia, as que tiveram uma utilização mais generalizada (Nobre da Veiga, 1954). Devido a vários factores, de ordem económica e de preferência dos consumidores entre os mais significativos, verificou-se uma alteração das espécies florestais utilizadas em tanoaria, o que levou a um forte incremento da utilização da madeira de carvalho (Singleton, 1995; Haluk e Irmouli, 1998; Carvalho, 1998; Clímaco *et al.*, 2001; Escalona *et al.*, 2002; Garde Cerdán *et al.*, 2002; Pérez-Prieto *et al.*, 2003; Clímaco *et al.*, 2004; Garde Cerdán *et al.*, 2004; Ortega-Heras *et al.*, 2004; Clímaco e Rodrigues, 2005; Clímaco e Rodrigues, 2005; Câmara *et al.*, 2006; Garde-Cerdán e Ancín-Azpilicueta, 2006). Ultimamente a produção de vinho no Novo Mundo tem vindo a aumentar relativamente ao vinho produzido no velho mundo, e portanto também o uso de madeira nos vinhos tem vindo a aumentar. Mais ainda, estes países têm vindo a utilizar cada vez mais as aparas de madeira. Ao longo dos últimos anos, países fora da União Europeia, como a Austrália, os Estados Unidos da América, o Chile, entre outros, sem regulamentações restritivas na indústria do vinho, introduziram vinhos tintos nos quais, durante a sua elaboração e conservação, são utilizados alternativos de madeira, nomeadamente sob a forma de aparas, em detrimento do tradicional envelhecimento com barricas de madeira de carvalho (Pérez-Magariño *et al.*, 2009).

1.1 Estrutura anatómica e composição física da madeira de folhosas

A madeira é um material heterogéneo, o que se reflete numa variabilidade estrutural e química que se deve a uma ampla gama de propriedades físicas, tais como: a densidade, permeabilidade, comportamento quanto à capilaridade, condutividade térmica, difusão da água de impregnação, entre outras. As propriedades físicas e anatómicas da madeira podem influenciar a abundância relativa de certos constituintes químicos, bem como o grau e a velocidade de extração dos mesmos (Mosedale *et al.*, 1999).

A caracterização anatómica da madeira convencional resulta da observação segundo três planos característicos: transversal, perpendicular ao eixo da árvore; radial, que secciona perpendicularmente os anéis de crescimento; e tangencial, tangente ao contorno de qualquer anel de crescimento (Fengel e Wegener, 1989; Carvalho, 1996, 1997).

O plano transversal do tronco revela na parte central a medula, em seguida o cerne, caracterizado por um conjunto de anéis mais centrais, fisiologicamente inativos. Na zona mais exterior está o borne ou alborno, constituído por anéis de crescimento com coloração mais clara, fisiologicamente ativos, que conduzem a seiva bruta ascendente, e entre a casca interna e o alborno o câmbio vascular, uma camada composta por uma célula de espessura, constituída por células vivas e capazes de se dividirem repetidas vezes (Carvalho, 1996).

Estes três planos podem ser observados na representação esquemática do corte transversal do tronco de uma árvore representado na figura 1.

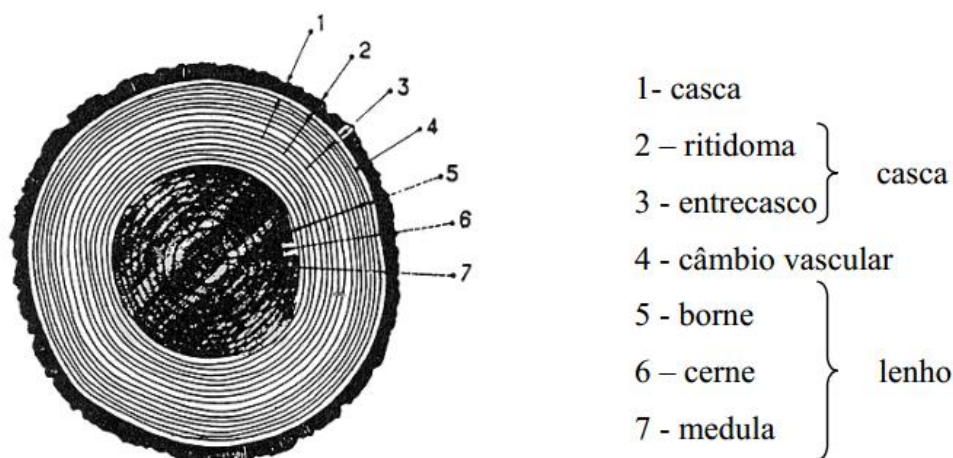


Figura 1 - Corte transversal do tronco de uma árvore (LNEC E31)

Geralmente, a madeira de carvalho classifica-se quanto ao grão e quanto à textura. Trata-se de dois padrões fenotípicos que definem maioritariamente a aptidão de uma madeira para a sua utilização na tanoaria. Empiricamente, as madeiras classificam-se quanto ao grão em madeiras de grão fino, médio ou grosseiro, consoante o diâmetro dos vasos. Madeiras com grão fino são caracterizadas por ter anéis de crescimento com largura de 1 mm, enquanto que madeiras com grão grosseiro são caracterizadas por ter anéis de crescimento de largura superior a 4 mm (Figura 2). A noção de grão da madeira e a sua estrutura está relacionada com a largura dos anéis anuais de crescimento e portanto com a velocidade de crescimento, sendo esta influenciada pela espécie botânica, origem geográfica, condições edafoclimáticas e práticas silvícolas (Carvalho, 1996).

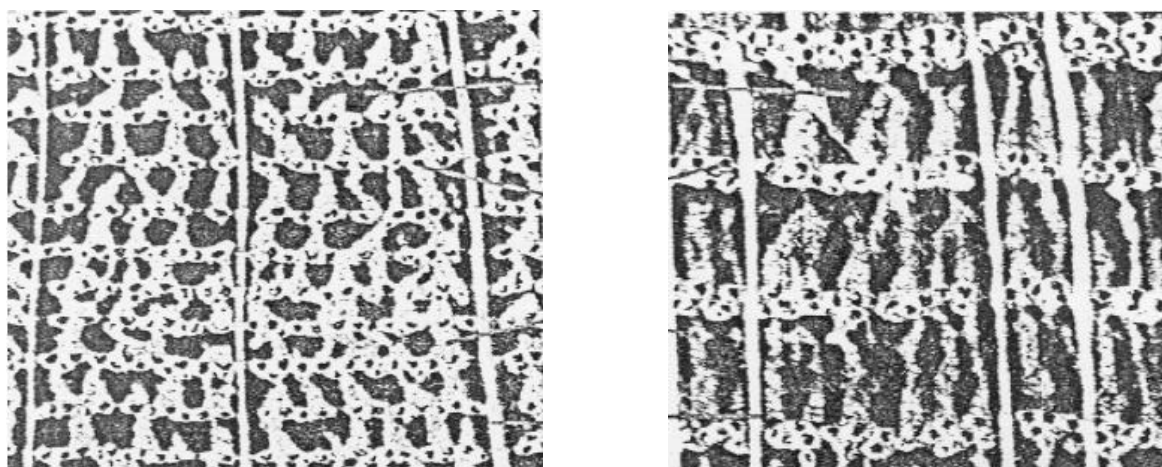


Figura 2 - Corte transversal de madeira com grão fino (esquerda) e com grão grosso (direita)

Existem, no entanto, trabalhos científicos cujos resultados não estão de acordo com o facto de o grão ser atualmente um critério de qualidade da madeira, não existindo uma correlação entre o grão e o teor de compostos extraíveis da madeira com significância enológica (Feuillat e Keller, 1997; Sauvageot e Feuillat, 1999; Doussot *et al.*, 2000; Jordão *et al.*, 2005, 2007; Cadahía *et al.*, 2010).

A porosidade é uma característica estrutural da madeira que define a abundância e a dimensão de poros, sendo que é admitido pelos profissionais de tanoaria a existência de uma relação sistemática entre a velocidade de crescimento, estrutura e porosidade (Feuillat *et al.*, 1992). A caracterização das propriedades físicas da madeira integra mais conceitos como é o caso da permeabilidade, que consiste na capacidade de uma madeira se permitir atravessar por um fluido (líquido ou gás), em determinadas condições específicas de pressão dos líquidos e de orientação das estruturas. No caso da densidade da madeira, esta representa a quantidade de substância lenhosa por unidade de volume de madeira e varia consoante as condições edafo-climáticas e práticas silvícolas. A higroscopicidade da madeira representa a variação da massa volúmica quando a humidade do material varia de 1%. Por fim, referir a dureza, como uma característica físico-mecânica de grande importância, que depende sobretudo da espessura das paredes celulares e do tamanho do lúmen, relacionada com a resistência do material e que constitui uma medida de comportamento ao desgaste (Carvalho, 1996, 1997).

1.2 Composição química da madeira de folhosas

A variabilidade da composição química da madeira está relacionada, do ponto de vista quantitativo e qualitativo, com a espécie botânica, a origem geográfica, as condições edafoclimáticas e os tratamentos silvícolas.

A madeira é constituída por três fases diferentes: água (45%), gás (20%) e matéria seca (35%). Dentro da matéria seca, podem-se distinguir compostos de baixa massa molecular (elementos extraíveis e minerais) que contribuem para o enriquecimento organoléptico e qualitativo dos vinhos e polímeros de elevada massa molecular, que na sua maioria constituem as três principais substâncias químicas da madeira: a celulose, a hemicelulose e a lenhina (Masson *et al.*, 1996).

A transformação do borne em cerne é causa de alterações físicas, químicas e anatómicas que ocorrem na madeira e que resulta na formação e acumulação de compostos fenólicos. O cerne é rico em extrativos que representam substâncias secundárias das plantas (também chamadas de substâncias ecologicamente relevantes) que, apesar de grande parte das

vezes constituírem menos de 10% da madeira, contribuem para as suas características únicas (Hillis, 1989; Imamura, 1989).

1.2.1 Compostos Macromoleculares

No que toca à composição química macromolecular da madeira, a celulose corresponde a 40-50%, a hemicelulose a 20-35% e a lenhina a 25-35%. Existem também constituintes minoritários – pectinas e proteínas - que correspondem a menos de 1% da composição química em compostos macromoleculares da madeira. Estas substâncias são insolúveis, podendo no entanto alguns dos seus monómeros ser extraídos por soluções hidroalcoólicas como é o caso do vinho (Pérez-Coelho *et al.*, 2009).

A celulose (Figura 3) é um polímero linear de massa molecular elevada, constituído por unidades de β -D-glucose ligadas entre si através de uma ligação glicosídica entre os carbonos 1 e 4. É o principal componente da parede celular dos vegetais contribuindo para a complexidade da estrutura lenhosa, conferindo à madeira a sua alta resistência. Devido à sua estrutura fibrosa e à existência de pontes de hidrogénio, a celulose possui uma elevada elasticidade, o que a torna no único componente da madeira insolúvel na maior parte dos solventes (Masson *et al.*, 1996; Haluk e Irmouli, 1998), exceto quando ocorrem elevadas temperaturas, como seja durante o processo de queima ou tosta onde o aquecimento da celulose leva à produção de aldeídos furânicos ou quando está em contacto com soluções hidroalcoólicas como é o caso do vinho (Masson *et al.*, 1996; Vivas, 2000).

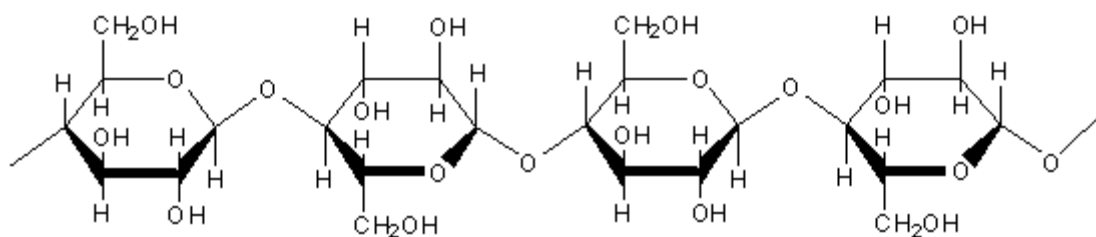


Figura 3 - Estrutura química da Celulose

As hemiceluloses constituem um grupo de polissacáridos heterogêneos (Singleton, 1995; Haluk e Irmouli, 1998) não celulósicos de baixo peso molecular, cujos principais constituintes monoméricos são cinco açúcares neutros: D-glucose, D-manose, D-galactose, L-ramnose (hexoses), D-xilose e L-arabinose (pentoses). Tratam-se de estruturas lineares, sendo as mais importantes: as glucomanas, as xilanas, arabinoglactanas e as galactoglucomanas (Figura 4). Pensa-se que as hemiceluloses têm função de matriz temporária antes de ocorrer a lenhificação. Algumas hemiceluloses podem conter adicionalmente ácidos urónicos (Fengel e Wegener, 1989; Haluk e Irmouli, 1998; Melo,

1999), dos quais o 4-O-metilglucurônico predomina, havendo também ácido D-glucurônico e ácido D-galacturônico (Haluk e Irmouli, 1998).

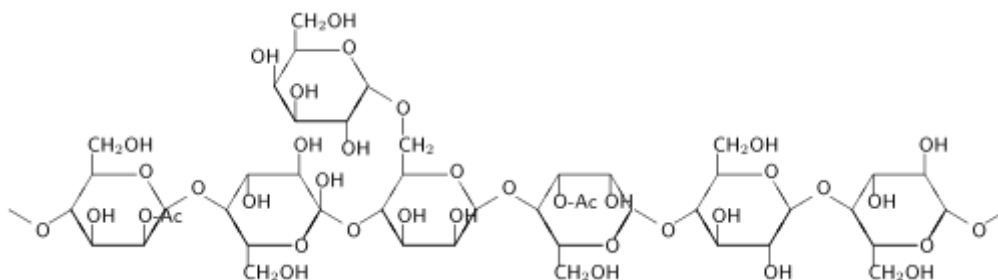


Figura 4 - Estrutura química da Galactoglucomana

A lenhina é um polímero amorfo tridimensional constituído por um sistema aromático composto de unidades fenólicas derivadas da estrutura fenilpropano, em C_6-C_3 (Fengel e Wegener, 1989; Haluk e Irmouli, 1998), sendo formado principalmente através da copolimerização de álcoois hidroxicinâmicos (Figura 5): o álcool coniferílico, de estrutura guaiacilpropano, o seu derivado metoxilado, o álcool sinapílico, de estrutura siringilpropano e o álcool p-cumárico (Ribéreau-Gayon, 1968; Monties, 1987). A lenhina é caracterizada por conferir grande rigidez e impermeabilidade à parede celular uma vez que, durante o desenvolvimento das células, é incorporada como o último componente na parede, incrustando as fibrilas de celulose e ocupando os espaços intercelulares, fortalecendo assim as paredes celulares, contribuindo para a durabilidade da substância lenhosa.

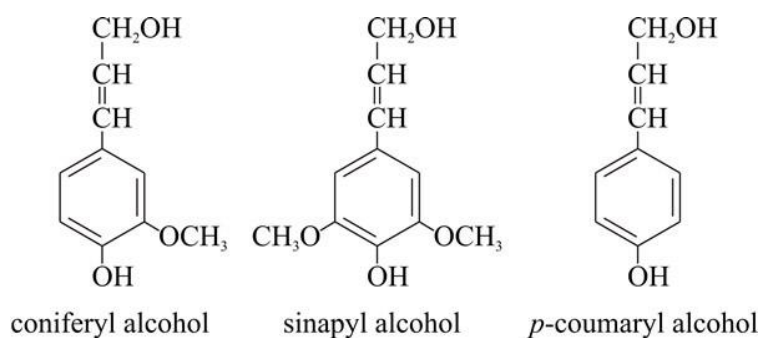


Figura 5 - Estrutura química dos três monómeros fenilpropano constituintes da lenhina

1.2.2 Compostos Extraíveis

Os elementos extraíveis estão presentes, na sua grande maioria, no cerne da madeira e são responsáveis pelo endurecimento desta parte do lenho. A sua proporção varia desde menos de 1% até mais de 10% do peso da madeira seca (Fengel *et al.*, 1975).

Os compostos voláteis podem ser componentes naturais da madeira, ou podem provir desta, resultado da degradação dos polímeros parietais (celulose, hemiceluloses e lenhina) durante os tratamentos tecnológicos realizados na tanoaria como seja a queima. Estas modificações da composição química, quantitativas e qualitativas, variam em função da intensidade e duração da queima aplicada (Chatonnet e Boidron, 1989, 1999; Chatonnet, 1995; Caldeira, 2004; Campbell *et al.*, 2005; Caldeira *et al.*, 2006). O nível da queima vai depender da intensidade do fogo, ou seja, da temperatura aplicada, e da duração da exposição a essa temperatura. Dependendo destes dois fatores, a queima pode ser ligeira, média ou forte: queima ligeira (durante 5 minutos até 180°C), queima média e queima forte (durante 17,5 minutos até 230°) (Chatonnet e Boidron, 1989; Sarni *et al.*, 1990; Cantagrel *et al.*, 1992; Chatonnet *et al.*, 1993; Chatonnet, 1995; Léauté *et al.*, 1998).-

A tosta, ou termodegradação, leva ao desenvolvimento de novos compostos voláteis e odoríferos, principalmente os aldeídos furânicos, os aldeídos fenólicos e fenóis voláteis, os ácidos gordos, especialmente o ácido acético e ácidos com mais de 6 átomos de carbono formados a partir da degradação de lípidos mais complexos (Chatonnet, 1991), metil-octalactonas e dimetil pirazinas. Mais ainda, a termodegradação que decorre durante a tosta, é responsável pela degradação de taninos elágicos, presentes em quantidades cada vez menores quanto maior for a intensidade de tosta (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006; Jordão *et al.*, 2007).

Compostos Furânicos

Os aldeídos furânicos são compostos heterocíclicos aromáticos que contêm um anel furânico (Campos, 1987), sendo derivados maioritariamente da termodegradação das hemiceluloses, durante o processo de queima. As hexoses, constituintes da celulose, conduzem à formação de 5-hidroximetilfurfural e de 5-metilfurfural, e as pentoses, principais constituintes monoméricos das hemiceluloses, dão origem ao furfural (Boidron *et al.*, 1988; Chatonnet e Boidron, 1989; Haluk e Irmouli, 1998). Os principais compostos formados são o furfural, o metil-5-furfural e o 5-hidroximetilfurfural (Puech e Maga, 1993; Masson *et al.*, 1996; Barbe *et al.*, 1998). A presença de furfural e do 5-hidroximetilfurfural leva à formação de compostos de cor amarela e alaranjada nos vinhos, formados através da condensação dos aldeídos com a catequina e as antocianinas (malvidina e cianidina) (Es-Safi *et al.*, 2000).

Compostos Fenólicos

i. Aldeídos Fenólicos

Os aldeídos fenólicos dividem-se em aldeídos benzóicos, com estrutura de 7 átomos de carbono (C_6-C_1) e aldeídos cinâmicos com 9 átomos de carbono (C_6-C_3). Os mais abundantes em madeiras utilizadas em tanoaria são a vanilina e o siringaldeído que correspondem aos aldeídos benzóicos, e o coniferaldeído e o sinapaldeído que correspondem aos aldeídos cinâmicos. Resultam da degradação da lenhina (Puech, 1987; Sefton *et al.*, 1993), nomeadamente como resultado da termodegradação devido ao processo de queima da madeira (Gimenez-Martinez *et al.*, 1996). Do ponto de vista sensorial, o siringaldeído e os aldeídos fenólicos da série cinâmica são substâncias com pouca expressão odorante (Boidron *et al.*, 1988; Marco *et al.*, 1994). Os aldeídos fenólicos como é o caso da vanilina contribuem para as características olfativas dos vinhos com notas de baunilha (Chatonnet *et al.*, 1992).

ii. Fenóis Voláteis

Os fenóis voláteis resultam da degradação térmica da lenhina durante o processo de queima da madeira e estão presentes sob a forma de derivados monometoxilados da série guaiacol e, na sua maioria, de derivados dimetoxilados da série siringilo (Chatonnet e Boidron, 1989; Chatonnet, 1995). Só alguns derivados monometoxilados são susceptíveis de influenciar sensorialmente o vinho, como sejam o 4-vinil-guaiacol, o guaiacol, o 4-etilguaiacol, o isogenol e o eugenol (Pérez-Coelho *et al.*, 2009). O eugenol tem como descritor sensorial característico o aroma a cravinho ou cravo-da-índia (Dubois e Dekimpe, 1982; Boidron *et al.*, 1988; Dubois, 1989; Marco *et al.*, 1994; Singleton, 1995; Masson *et al.*, 1997; Caldeira *et al.*, 1999; Caldeira, 2004). Segundo Boidron *et al.* (1988) e Chatonnet *et al.* (1989), no caso da madeira de carvalho, o impacto sensorial de cada fenol volátil é mínimo, pelo que o impacto que poderá eventualmente resultar destes compostos será da combinação global de todos os fenóis presentes no vinho.

iii. Ácidos Fenólicos

A estrutura dos ácidos fenólicos caracteriza-se por ter um anel benzénico, um grupo carboxílico e um ou mais grupos de hidroxila e/ou metoxila na molécula. Podem ser divididos em ácidos benzóicos e ácidos cinâmicos: os ácidos benzóicos apresentam uma estrutura em C_7 (C_6-C_1) e os ácidos cinâmicos têm uma estrutura em C_9 (C_6-C_3). Dentro dos ácidos benzóicos existe o ácido vanílico, sirínico e o gálico e dentro dos ácidos cinâmicos incluem-se o ácido *p*-cumárico, o ferrúlico e o cafeico (Seikel *et al.*, 1971; Vivas, 2002), como representado na figura 6.

É ainda possível encontrar o ácido hexahidroxidifenílico e a sua dilactona, denominada usualmente de ácido elágico, que tem origem na hidrólise parcial dos taninos elágicos e dos taninos gállicos presentes na madeira (Vivas, 2002).

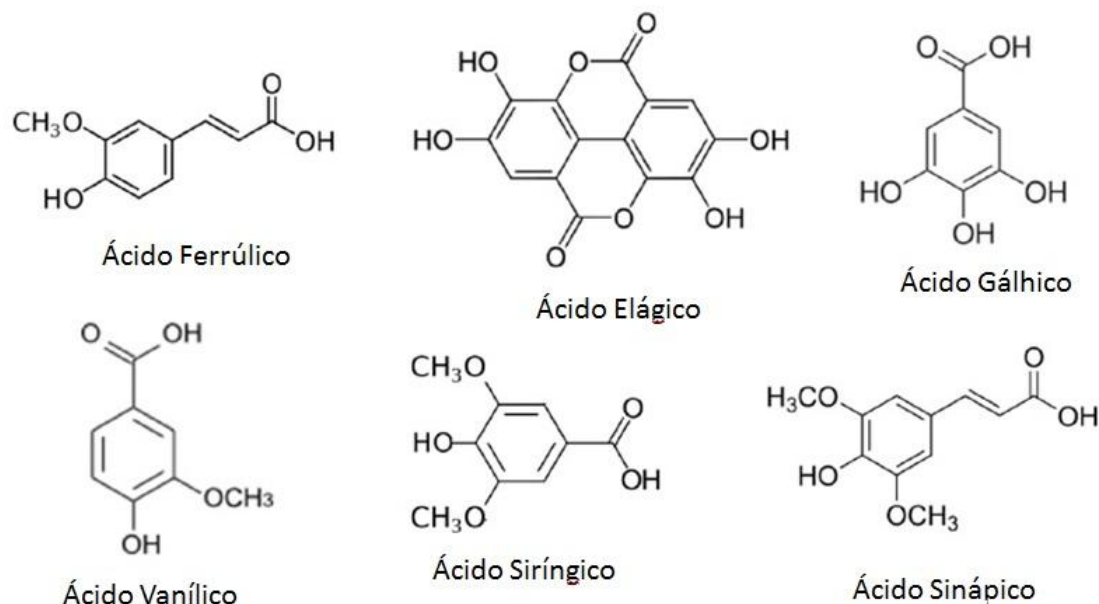


Figura 6 - Principais ácidos fenólicos presentes na madeira

iv. Lactonas

Entre as lactonas, a β -metil- γ -octalactona é considerada como sendo o principal composto odorante do processo de envelhecimento de vinhos em contacto com a madeira (Kepner *et al.*, 1972; Clímaco, 1987; Clímaco *et al.*, 1988, 1998; Pérez-Coello *et al.*, 2000). O aquecimento da madeira tem um efeito importante no aumento do teor da β -metil- γ -octalactona, o que poderá derivar da oxidação térmica dos ácidos gordos, mas este composto também está presente em madeira não sujeita ao processo de tosta (Boiron *et al.*, 1988; Chatonnet e Boidron, 1989; Chatonnet e Dubourdieu, 1998; Chatonnet, 1995; Caldeira, 2004; Feuillat *et al.*, 1997; Doussot *et al.*, 2000; Jodão *et al.*, 2005). A β -metil- γ -octalactona possui quatro isómeros possíveis, sendo que só dois dos isómeros existem na madeira de carvalho: o isómero *cis* e o *trans*, sendo que o isómero *cis* tem um limiar de deteção olfativa mais baixo que o isómero *trans* e está relacionado com notas sensoriais de noz e de côco, madeira e vegetal dos vinhos e o isómero *trans* com aromas herbáceos, noz verde, madeira e noz de côco (Chatonnet *et al.*, 1990, 1992). É possível que a influência do isómero *trans* nas características organoléticas do vinho varie de acordo com as propriedades do vinho tais como o seu teor alcoólico e o teor e composição de compostos fenólicos presentes (Sauvageot e Feuillat, 1999).

v. Taninos

Os taninos são compostos poli-hidroxifenólicos, resultantes da polimerização de unidades fenólicas elementares (Ribéreau-Gayon, 1968; Castro e Fernandes, 1995) capazes de precipitar proteínas e polissacáridos e de reagir com sais de ferro férrico formando complexos corados (Joseph e Marché, 1972), detentores de poder adstringente, capacidade de inibição enzimática e de várias funções fenol (Ribéreau-Gayon, 1968; Joseph e Marché, 1972). Os taninos da madeira podem ser divididos em taninos hidrolisáveis e taninos condensados ou proantocianidinas, sendo os primeiros os mais importantes, uma vez que os taninos condensados, no caso do género *Quercus* existem em quantidades muito reduzidas (representando cerca de 0,03% de matéria seca), concentrados nas folhas e na casca (Scalbert *et al.*, 1998; Chatonnet, 1995). Os taninos hidrolisáveis subdividem-se em taninos elágicos e taninos gállicos (Ribéreau-Gayon, 1968; Fengel e Wegener, 1989; Masson *et al.*, 1996; Puech *et al.*, 1999).

Os taninos condensados, também denominados de proantocianidinas, são flavonóides oligoméricos e poliméricos, pertencentes à classe dos flavonoides, de estrutura em C₆-C₃-C₆ (Ribéreau-Gayon, 1968; Puech *et al.*, 1999; Souquet *et al.*, 2000). A presença, em pequenas quantidades, de taninos condensados ou proantocianidinas na madeira de carvalho, foi assinalada por vários autores: Scalbert *et al.* (1988), Chatonnet *et al.* (1994) e Chatonnet (1995).

Os taninos hidrolisáveis incluem taninos gállicos e elágicos e são constituídos por polímeros de D-glucose e de ácido gállico, e de polímeros de glucose e de ácido elágico, respectivamente. Uma vez que não são estáveis em solução hidroalcoólica, são facilmente hidrolisáveis em condições ácidas ou básicas ou por via enzimática e, dependendo da presença de ácido gállico ou de ácido elágico resultante da hidrólise (Figura 7), estes taninos são denominados de taninos gállicos ou elágicos, respetivamente (Puech *et al.*, 1999).

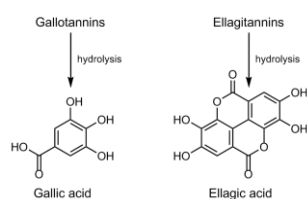


Figura 7 – Hidrólise parcial de taninos gállicos e elágicos

Quantitativamente na madeira, os taninos elágicos são os mais importantes uma vez que podem representar até 10% do peso seco do cerne da madeira. Uma vez no vinho, estes compostos são transformados lenta mas continuamente através de reações de

condensação, hidrólise e oxidação, dando origem à formação de outros compostos como os seus derivados etil e flavano-elagitaninos (Jourdes *et al.*, 2011). Dentro dos taninos elágicos, existem oito diferentes taninos elágicos, quatro deles são monómeros: vescalagina, castalagina, grandinina e roburina E; e os quatro restantes são dímeros: roburinas A, B C e D.

Os taninos elágicos desempenham um papel importante na cor e na adstringência do vinho, uma vez que se comportam como antioxidantes devido à sua capacidade de consumir elevadas quantidades de oxigénio, regulando assim as reações de oxidação que ocorrem durante o processo de envelhecimento do vinho (Pocock *et al.*, 1994; Noble, 1999; Herderich e Smith, 2005). Estão também envolvidos em numerosas reações químicas como é o caso do processo de condensação das antocianinas e dos taninos com o acetaldeído ou ainda em reações com os flavonóides (Vivas e Glories, 1993). O ácido elágico, que resulta da hidrólise parcial dos taninos elágicos e dos taninos gállicos (Scalbert *et al.*, 1986; Vivas, 2002), quando presente no vinho, provém do contacto do vinho com a madeira ou ainda da eventual adição de taninos enológicos. Um incremento no teor de ácido elágico, induz um aumento dos teores de fenóis não-flavonóides nos vinhos estagiados em madeira (Matejicek *et al.*, 2005).

2. Diferentes espécies de madeiras utilizadas para fins enológicos

Tradicionalmente, existem três espécies de carvalho que são utilizadas na indústria da tanoaria mundial com o objetivo de serem utilizadas no envelhecimento de vinho: o carvalho roble ou sésil (*Quercus petraea* Liebl., também conhecido como *Quercus sessiliflora*), o carvalho pedunculado (*Quercus robur* L.), também conhecido como *Quercus pedunculata*) e o carvalho branco da América, representado principalmente pelo *Quercus alba* L. (Masson *et al.*, 1996; Chatonnet e Dubourdieu, 1998a) (Figura 8). No plano filogenético, o Carvalho pertence à divisão *Magnoliophyta*, Classe *Magnoliopsida*, Ordem *Fagales* e Família *Fagaceae*.

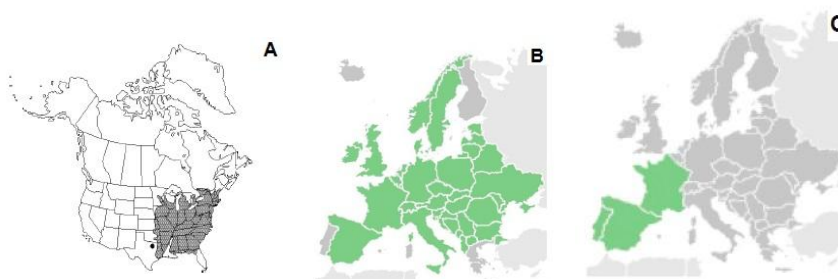


Figura 8 - Distribuição de *Quercus alba* na América do Norte (A), de *Quercus petraea* na Europa (B) e de *Quercus pyrenaica* na Europa (C)

O uso de madeira de Carvalho Português, *Quercus pyrenaica* Willd., como matéria-prima para a produção de barricas é ainda limitado, uma vez que a obtenção de grandes quantidades desta madeira de qualidade e de forma homogênea é difícil. Assim, o seu uso para fins de produção de aparas de madeira, e considerando a sua elevada qualidade para fins enológicos, pode e tem vindo a ser uma alternativa viável, uma vez que estes podem ser obtidos através de árvores com defeitos e/ou diâmetros inapropriados para a produção de barricas. Têm sido desenvolvidos inúmeros trabalhos com o intuito de contribuir para o aprofundamento do conhecimento desta madeira e das suas potencialidades no envelhecimento de vinhos e aguardentes (Clímaco, 1987; Clímaco e Duarte, 1992; Belchior, 1995; Clímaco e Borralho, 1996; Clímaco *et al.*, 1997, 2001, 2004; Belchior *et al.*, 1998; Canas *et al.*, 2000a, 2000b; Canas, 2003; Caldeira, 2004; Canas *et al.*, 2004; Mateus e Belchior, 2004; Clímaco e Rodrigues, 2005; Jordão *et al.*, 2005, 2007; Caldeira *et al.*, 2006; Coninck *et al.*, 2006; Fernández de Simón, *et al.*, 2006, 2010; Alañón *et al.*, 2011).

2.1 Carvalho

O Carvalho encontra-se inserido no género *Quercus* L., existindo diferentes espécies classificadas em quatro subgéneros (Franco, 1971): *Sclerophyllodrys* Schwarz, *Cerris* Orsted, *Quercus* e *Erytrobalanus* Orsted (Quadro 1).

Quadro 1 - Subespécies de *Quercus*, adaptado de Franco (1971)

Subspecies			
<i>Sclerophyllodrys</i> Schwarz	<i>Cerris</i> Orsted	<i>Quercus</i>	<i>Erytrobalanus</i> Orsted
<i>Q. coccifera</i> L.	<i>Q. suber</i> L.	<i>Q. robur</i> L.	<i>Q. rubra</i> L.
<i>Q. rotundifolia</i> Lam.	<i>Q. cerris</i> L.	<i>Q. pyrenaica</i> Willd.	<i>Q. coccinea</i> Muenchh
<i>Q. ilex</i> L.		<i>Q. canariensis</i> Willd.	<i>Q. palustris</i>
<i>Q. chrysolepis</i> L.		<i>Q. faginea</i> Lam.	<i>Q. velutina</i> Lam.
		<i>Q. lusitanica</i> Lam.	<i>Q. falcata</i> Michx.
		<i>Q. sessiliflora</i> Salisb.	<i>Q. ilicifolia</i> Wangenh.
		<i>Q. pubescens</i> Willd.	<i>Q. pallustris</i> Muenchh.
		<i>Q. bicolor</i> Willd.	
		<i>Q. stellata</i> Wangenh.	
		<i>Q. lyrata</i> Walt.	
		<i>Q. michauxii</i> Nutt.	
		<i>Q. pontica</i> KL Koch	
		<i>Q. macrocarpa</i> Michx.	
		<i>Q. dentata</i> Thunberg.	
		<i>Q. alba</i> L.	

Porém, só as espécies pertencentes ao subgénero *Quercus* apresentam maior utilização na indústria de tanoaria (Jordão *et al.*, 2006a). As três espécies botânicas que fornecem a

grande maioria da madeira utilizada na indústria tanoeira são: o Carvalho roble ou séssil (*Quercus petraea* Liebl. também conhecido como *Quercus sessiliflora*), o Carvalho pedunculado (*Quercus robur* L. também conhecido como *Quercus pedunculata*) e o Carvalho branco da América, representado maioritariamente pelo *Quercus alba* L. (Masson *et al.*, 1996; Chatonnet e Dubourdieu, 1998a).

O Carvalho americano encontra-se maioritariamente na América do Norte. Na América do Norte, o *Q. alba*, é das espécies com maior aptidão em tanoaria, a mais utilizada e a que ocupa maior área. O Carvalho americano (*Q. alba*) difere muito do Carvalho europeu (*Q. petraea*, *Q. faginea*, *Q. robur*, *Q. pyrenaica*, *Q. frainetto*) na medida em que apresenta grão fino e compacto e portanto é mais denso, mais resistente e com maior porosidade e permeabilidade que o Carvalho Europeu (Cadahía, 2008). A composição química também difere, sendo o Carvalho americano uma madeira mais rica em compostos voláteis e derivados da degradação da lenhina e mais pobre em compostos fenólicos, nomeadamente taninos (Cadahía, 2008) do que o Carvalho europeu. É uma madeira muito rica em compostos aromáticos, sendo a característica mais típica de envelhecimento com este tipo de madeira as notas de côco.

O Carvalho séssil e o Carvalho pedunculado existem na Europa desde o Norte de Espanha até à Rússia (Masson *et al.*, 1996), sendo que as principais florestas se encontram na região de França, mais precisamente nas zonas de Limousin, Centre (Allier), Argonne, Borgogne e Vosges (Chatonnet, 1995).

Em Portugal, têm-se verificado dificuldades no cultivo de Carvalho que se devem à escassez de espécies privilegiadas neste domínio (Carvalho, 1998). Carvalho (1997, 1998) e Paiva (2001), consideram que o número de espécies com superior vocação madeireira em Portugal é limitado, resumindo-se a três espécies principais: Carvalho roble ou alvarinho (*Quercus robur* L.), Carvalho negral ou pardo (*Quercus pyrenaica* Willd.) e o Carvalho cerquinho ou português (*Quercus faginea* Lam.). Fernández de Simón *et al.* (2006) demonstraram que, no que toca a florestas de *Q. pyrenaica*, existe grande variabilidade entre indivíduos da mesma floresta, apesar de árvores de diferentes regiões apresentarem composições fenólicas muito semelhantes.

O Carvalho, no geral, possui elevados teores de polifenóis, taninos elágicos, ácidos hidroxicinâmicos e hidroxibenzóicos, aldeídos e compostos voláteis que podem variar muito com a espécie e com a origem geográfica, bem como com o modo de processamento da madeira (Cadahía e Fernández de Simón, 2004; Cadahía *et al.*, 2008). Os polifenóis mais abundantes nesta madeira são as formas monómericas dos taninos elágicos (castalagina, vescalagina, roburina E e granidina) e os compostos fenólicos de baixo peso molecular

como sejam o ácido elágico e gálico e os constituintes de lenhina como o ácido benzóico e cinâmico e os seus respetivos aldeídos, especialmente a vanilina (Puech *et al.*, 1996; Canas *et al.*, 2000b; Jordão *et al.*, 2007). A madeira de Carvalho tostada é caracterizada pela presença de fenil aldeídos, nomeadamente siringaldeído (Fernández de Simón *et al.*, 2009; Aláñon *et al.*, 2011), vanilina, coniferaldeído e sinapaldeído (Aláñon *et al.*, 2011) e ainda cetonas (Fernández de Simón *et al.*, 2009).

É também uma madeira que fornece ao vinho uma série de compostos voláteis como é o caso dos isómeros *cis* e *trans* de β -metil- γ -octalona, acabando por ser uma madeira equilibrada, uma vez que, duma maneira geral, consegue contribuir com todos estes compostos sem mascarar os aromas primários e secundários do vinho (Chatonnet e Boidron, 1989, 1998; Cadahía, 2009).

Vários estudos recentes têm vindo a revelar que a composição fenólica e volátil da madeira de *Quercus pyrenaica* é similar à da madeira de *Quercus petraea* e *Quercus robur*, de origem Francesa e Espanhola (Fernández de Simón *et al.*, 1996, 1999a, 1999b; Cadahía *et al.*, 2001a, 2001b, 2003; Jordão *et al.*, 2007; Fernández de Simón *et al.*, 2010a, 2010b; Aláñon *et al.*, 2011), tanto no que toca aos seus teores elevados de compostos furânicos, eugenol, furaneol, *cis*-whisylactona e teores baixos de vanilina (Fernández de Simón *et al.*, 2010a), como no que diz respeito ao seu teor em taninos elágicos e grande riqueza em compostos aromáticos (Fernández de Simón *et al.*, 2006; Cadahía *et al.*, 2007). A sua concentração em componentes extraíveis difere mais quando comparada com o Carvalho americano do que com o Carvalho europeu (Cadahía *et al.*, 2001a, 2001b; Fernández de Simón *et al.*, 2006; Jordão *et al.*, 2007).

Vinhos envelhecidos em contacto com *Quercus pyrenaica* têm teores significativos de fenóis voláteis, como o eugenol e o guaiacol, níveis de *cis*-whiskylactona ou maltol similares aos que se encontram em vinhos envelhecidos em contacto com Carvalho americano, e níveis médios de outros compostos aromáticos entre aqueles que se encontram em vinhos envelhecidos em carvalho francês e americano (Cadahía *et al.*, 2001a, 2001b; Jordão *et al.*, 2005; Fernández de Simón *et al.*, 2006; Jordão *et al.*, 2007). Segundo Jordão *et al.* (2005), a principal característica da composição de Carvalho português não sujeito a tosta é a sua baixa concentração em compostos voláteis quando comparado com Carvalho francês. No entanto, estes autores também reportaram que o teor de compostos voláteis quantificados nesta madeira após a tosta aumenta significativamente, o que sugere que esta espécie pode ser referência como uma importante fonte de compostos voláteis com impacto nas características aromáticas dos vinhos. Mesmo quando ocorra um baixo teor de compostos aromáticos na madeira verde/fresca de *Quercus pyrenaica*, esta madeira pode ser uma

importante fonte de compostos com potencial aromático, uma vez que o seu aumento após tosta média é mais evidente do que na madeira de *Quercus petraea* (Jordão *et al.*, 2006c). Jordão *et al.* (2005) reportam ainda que os teores de vanilina e siringaldeído foram similares aos de *Quercus petraea*. Concentrações de guaiacol e 4-metilguaiacol (fenóis voláteis) de *Q. pyrenaica* são similares às de outras madeiras de Carvalho de diferentes origens (Cadahía *et al.*, 2003; Fernández de Simón *et al.*, 2006), sendo que o seu aumento após a tosta média é mais evidente na madeira de *Q. pyrenaica* segundo um estudo conduzido por Jordão *et al.* (2005).

Fernández de Simón *et al.* (2009), num estudo onde se analisaram os compostos voláteis de várias madeiras visando o seu uso em tanoaria demonstram que a madeira de *Quercus pyrenaica* tem valores de eugenol, guaiacol, outros fenóis voláteis e aldeídos furânicos em quantidades significativas, especialmente no caso do eugenol, com concentração de $5,52 \mu\text{g g}^{-1}$ de madeira, um valor duas vezes superior ao do teor deste composto em todas as outras madeiras estudadas. Quando comparada com madeira de Carvalho francês e americano, a madeira de *Q. pyrenaica* parece ter níveis intermédios de aldeídos fenólicos e cetonas (Fernández de Simón *et al.*, 2003, 2008). Jordão *et al.* (2006c) reportam a presença de furfural em maiores quantidades na madeira de *Q. pyrenaica* do que na madeira de *Q. petraea*.

Num estudo conduzido por Jordão *et al.* (2005), as aparas de Carvalho português demonstraram ser menos ricas em *cis*- β -metil- γ -octalactona que todas as outras estudadas, após o processo de queima. No entanto, vários estudos demonstraram a presença de concentrações relativamente elevadas de *cis*- e *trans*- β -metil- γ -octalactona na madeira de *Q. pyrenaica* (Sefton *et al.*, 1993; Chatonnet e Dubourdieu, 1998b; Aláñon *et al.*, 2011b).

As madeiras de Carvalho português e francês são as que apresentam teores em taninos elágicos mais parecidos entre si (Fernández de Simón *et al.*, 1998; Jordão 2005; De Conink *et al.*, 2006; Aláñon *et al.*, 2011). Ainda assim, segundo Fernández de Simón *et al.* (2006a) e Jordão *et al.* (2007), a madeira de *Quercus pyrenaica* tem teor em taninos elágicos superior à de *Quercus petraea*, sendo que os teores de castalagina e vescalagina são particularmente altos no *Quercus pyrenaica* (Fernández de Simón *et al.*, 2006a).

No que toca a análise sensorial, vinhos envelhecidos em contacto com *Q. pyrenaica* destacam-se pelas suas notas a madeira com aromas de tostado, leite com café, especiarias ou interações vinho-madeira, bem como pela sua intensidade aromática, e são altamente aconselhados pelos especialistas (Cadahía *et al.*, 2008; Fernández de Simón *et al.*, 2008; De Coninck *et al.*, 2006).

2.2 Acácia

No plano filogenético, as árvores de Acácia pertencem à Divisão *Angiospermae*, Classe *Dicotyledones*, Ordem *Fagales*, Família *Fagaceae*. A *Robinia pseudoacacia*, L. pertence ao género *Robinia* e é uma árvore nativa do Norte da América, mas cultivada na Europa há mais de 400 anos. A sua utilização é restringida maioritariamente ao cerne amarelo-acastanhado de contorno regular, perfeitamente definido que representa o borne do tronco da Acácia (Figura 9). O seu grão demonstra ser grosseiro e irregular e a sua textura desigual e forte (Carvalho, 1997).



Figura 9 – Corte transversal de tronco de *Robinia pseudoacacia*

A madeira de Acácia demonstra ter alta durabilidade e baixa porosidade (Citron, 2005). A sua durabilidade deve-se à presença de dois flavonóides dominantes no seu cerne: o flavanonol-(+)-dihidrorobinetina, um derivado do ácido hidroxicinâmico, e o correspondente flavonol robinetina, ambos sem o grupo C₅ hidroxil (Roux e Paulus, 1962). Estes dois compostos inibem o crescimento de fungos (Freudenberg e Hartmann 1953; Shain, 1977; Hart, 1989). Na casca da árvore, compostos fenólicos como a (+)-catequina, a (-)-epicatequina, o ácido cafeico e o ácido ferrúlico fornecem proteção adicional e aumentam a resistência (Putman *et al.*, 1989). Na transição entre o borne e o cerne da acácia, duas enzimas chave para a biossíntese dos flavonóides (fenilalanina amonia-liase e a chalcona sintetase) estão altamente ativas (Magel *et al.*, 1991).

Roux e Paulus (1962) identificaram mais de 14 diferentes flavonóides no cerne da Acácia, sendo que estes são os extrativos dominantes (Smith *et al.*, 1989; Sanz *et al.*, 2012b). Existem maioritariamente na forma livre sob a forma de agliconas por oposição a estarem na sua forma conjugada, por exemplo, com glucósidos (Harborne, 1989).

A madeira de Acácia contém taninos condensados, maioritariamente do tipo robinetina, podendo chegar a concentrações na ordem dos 9 mg/L de vinho envelhecido em contacto

com aparas de madeira de Acácia (Fernández de Simón *et al.*, 2014a; Sanz *et al.*, 2010a, 2010b, 2012b). Vários autores sublinham a importância do flavonol (+)-dihidrorobinetina na sua composição química, reportando que este é o composto mais abundante, em concentrações que podem chegar a 30 000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de madeira, em madeira de média tosta, e não encontrado noutras madeiras utilizadas em tanoaria, sendo assim considerado um potencial marcador químico de vinhos e vinagres envelhecidos em contacto com esta madeira (Sanz *et al.*, 2012b; Kubota e Hase, 1966; Roux *et al.*, 1968; Magel *et al.*, 1991; Cerezo *et al.*, 2009; Sanz *et al.*, 2011, 2012b). A seguir à (+)-dihidrorobinetina e à robinetina, a Acácia é também rica fustina, robtina, butina e leucorobinetinidina (Kubota e Hase, 1966; Roux *et al.*, 1968; Magel *et al.*, 1991; Sanz *et al.*, 2011, 2012b). Também abundam nesta madeira o furfural, com concentrações que podem chegar a 804 $\mu\text{g/g}$ de madeira em madeiras sujeitas a tosta média (Fernández de Simón *et al.*, 2009), os aldeídos aromáticos, particularmente a vanilina e o siringaldeído, com concentrações na ordem dos 46 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 88,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ de madeira sujeita a tosta média, respectivamente, e o dihidroxibenzaldeído (Sanz *et al.*, 2011; De Rosso *et al.*, 2009a), bem como o 4-propiril e 4-alilsiringol responsáveis por aromas fumados (Fernández de Simón *et al.*, 2009), o etil guaiaicol (De Rosso *et al.*, 2009b), os ácidos hidroxicinâmicos e os aldeídos gálhicos (Sanz *et al.*, 2012b).

Sanz *et al.* (2011) reportaram nesta madeira níveis de ácidos fenólicos muito diferentes daqueles conhecidos na madeira de Carvalho: estes autores qualificaram muito pouco ácido gálhico (particularmente em tosta intensa, onde reportaram a concentração de 6,92 $\mu\text{g g}^{-1}$ de madeira) e elágico (1,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ de madeira em madeira sujeita a tosta média), e teores elevados de ácido siríngico após tosta intensa (120 $\mu\text{g g}^{-1}$ de madeira). Também neste estudo foi demonstrado que, no que diz respeito a compostos fenólicos de baixo peso molecular, contrariamente ao que acontece com a madeira de Carvalho, a Acácia possui compostos com uma estrutura β -resourcílico (ácido e aldeído), alguns compostos gálhicos (aldeído e metil ester), ácidos hidroxicinâmicos (ácido caféico e derivados) e aldeído (Sanz *et al.*, 2011). É ainda caracterizada por ter teores significativos de aldeídos benzénicos (De Rosso *et al.*, 2009a), sendo a madeira que, quando comparada com o Carvalho, a Cerejeira e o Castanheiro, é a que pode ser considerada como sendo a mais rica em derivados de lenhina e de carboidratos.

Características particulares da madeira de Acácia como a presença de flavonóides, ausência de taninos hidrolisáveis e compostos com a estrutura β -resourcílca, que têm grande importância na madeira de carvalho, devem ser levados em consideração ao considerar esta madeira para o seu uso na tanoaria (Sanz *et al.*, 2012b).

2.3 Cerejeira

No plano filogenético, as árvores de Cerejeira, *Prunus avium*, pertencem à Divisão *Angiospermae*, Classe *Magnoliopsida*, Ordem *Rosales*, Família *Rosaceae*. É uma árvore considerada indígena de Portugal, cuja distribuição se verifica por todo o país com maior incidência no norte interior. Existe em toda a Europa até ao Cáucaso e Norte de África.



Figura 10- Corte transversal do tronco de *Prunus avium*

A madeira de Cerejeira caracteriza-se por ser uma madeira pouco densa, porosa, com dureza considerada de branda a média, com cerne distinto, castanho avermelhado abundante e de contorno regular e indefinido (Carvalho, 1997) (Figura 10). O seu borne é branco rosado e a sua medula pequena e circular. Apresenta um grão fino e textura uniforme (Carvalho, 1997). A sua baixa durabilidade deve-se principalmente à alta vulnerabilidade do borne aos insetos xilófagos, aos quais o cerne demonstra ser resistente. No entanto, o cerne é também sensível ao ataque de fungos lenhívoros em situações de risco. A madeira de Cerejeira é caracterizada por possuir uma porosidade elevada e ser permeável ao oxigénio. Vários autores reportam que, quando comparada com o Carvalho esta é a mais rica em derivados de lenhina e mais pobre em derivados de lípidos e carboidratos (Fernández de Simón *et al.*, 2009; Culleré *et al.*, 2013; Fernández de Simón *et al.*, 2014b).

Vários autores reportam a presença de grande variedade de compostos flavonóides na madeira de Cerejeira, principalmente os flavan-3-ols (+)-catequina, as flavanonas naringerina, isosacuranetina e o flavanonol aromadendrina e (+)-taxifolina, p-anisalaldeído e benzilsalicilato (Fernández de Simón *et al.*, 2009, 2014a, 2014c; Sanz *et al.* 2010a, 2010b, 2012). No entanto, após a tosta, a concentração destes compostos diminuiu em mais de 90%, especialmente no caso da (+)-catequina (Sanz *et al.* 2010a, 2010b, 2012c). O alto teor de (+)-catequina em vinhos envelhecidos em contacto com esta madeira reportados por estes autores está em desacordo com o estudo realizado por De Rosso *et al.* (2009a), onde vinhos envelhecidos em contacto com madeira de Cerejeira mostraram ter baixos teores em

(+)-catequina (898 mg/L vinho). No entanto, estes autores justificaram este facto com um teor de oxidação maior no caso das barricas de Cerejeira. Ainda assim, Sanz *et al.* (2012c) mostraram que, dentro dos flavanóis, cuja concentração é cerca de 40000 µg/g de madeira, 74% são (+)-catequina, sendo que este é o único flavanol encontrado em amostras de madeira de Cerejeira sujeitas a tosta média, ou seja, que não foi degradado por este processo.

Quando comparada com a madeira de Carvalho, esta madeira contém não só teores relativamente elevados de compostos flavonóides como também altos teores de alguns compostos voláteis como sejam o ácido benzoico (43,70 µgg⁻¹ de madeira), o metil vanilato (8,83 µgg⁻¹ de madeira) e o siringato de metil (69,70 µgg⁻¹ de madeira) (Fernández de Simón *et al.*, 2009), entre outros. Por outro lado, foram também quantificados baixos teores de aldeídos fenólicos bem como de compostos voláteis derivados de carboidratos e lípidos, especialmente em madeira sujeita a tosta (Sanz *et al.*, 2010a, 2012c).

A madeira de Cerejeira é caracterizada por uma riqueza em polifenóis, apesar de só uma pequena quantidade conseguir ser extraída pelo vinho e uma riqueza em taninos condensados, exclusivamente do tipo procianidina e teores muito baixos de taninos hidrolisáveis, podendo chegar a 31,3 µgg⁻¹ de madeira, contra os 77,02 µgg⁻¹ de madeira na madeira de *Quercus petraea* (Alañón *et al.*, 2011; Sanz *et al.*, 2010a, 2010b, 2012c). Por outro lado, a madeira de Cerejeira sujeita a tosta mostrou ter baixo teor de polifenóis e taninos hidrolisáveis, o que prova que a composição em taninos desta madeira não é minimamente similar à do Carvalho usado em tanoaria, uma vez que no caso do Carvalho são encontradas altas concentrações de taninos hidrolisáveis (Cadahía e Fernández de Simón, 2004), apesar da queima causar a degradação destes compostos (Sanz *et al.*, 2010a). Quando a madeira de Cerejeira tostada é usada, esta não vai contribuir com taninos, e a sua contribuição em outros flavonóides e derivados de lenhina vai ser limitada, comparado com o que é normalmente encontrado em madeira de Carvalho sujeita a tosta média (Sanz *et al.*, 2010a).

A madeira de Cerejeira sujeita a tosta mostrou um grande decréscimo nos teores de ácido gálgico chegando a uma concentração de 9,35 µgg⁻¹ de madeira (Sanz *et al.*, 2012c). Foi reportada a ausência de ácido elágico e taninos elágicos, presença de ácido protocatecuíco, aldeído e ácido cumárico, metil vanilato, metil siringato, 3,4,5-trimetoxifenol e ácido benzóico nesta madeira (Sanz *et al.*, 2010a, 2012c). A vescalagina e a castalagina, dois importantes taninos elágicos, foram encontradas apenas em baixas concentrações, respectivamente 4,19 e 39,02 µgg⁻¹ de madeira, enquanto que as roburinas e a granidina não foram detetadas (Alañón *et al.*, 2011).

Segundo Sanz *et al.* (2010a, 2012c), a madeira de Cerejeira tem baixas concentrações de aldeídos fenólicos e fenil cetonas, exceto a vanilina e o siringaldeído, com concentrações de, respectivamente, 41,9 e 289 $\mu\text{g g}^{-1}$ de madeira em madeira sujeita a tosta. Contém também teores muito baixos de eugenol (De Rosso *et al.*, 2009a) e quando comparada com outras madeiras utilizadas em tanoaria é a que tem o menor teor de furfural, 23,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ de madeira (Fernández de Simón *et al.*, 2009). Chinnici *et al.* (2011) reportou ainda que, em amostras de vinhos envelhecidas com madeira de cerejeira foram detetados baixos teores em antocianinas monoméricas.

2.4 Castanheiro

O Castanheiro, *Castanea sativa*, é uma árvore da família *Fagaceae*, nativa da Europa e do Sul da Ásia, largamente cultivada por todas as regiões temperadas do globo. No passado, o Castanheiro foi largamente utilizado na área Mediterrânica, uma vez que era uma madeira barata e que existia em grande quantidade (Sanz *et al.*, 2010b).

A madeira de Castanheiro é densa e tem alta durabilidade, e é aquela que demonstra ter o perfil polifenólico mais semelhante à madeira de Carvalho (Fernández de Simón *et al.*, 2014b), apesar de ser mais porosa e libertar maiores quantidades de polifenóis para o vinho (De Rosso *et al.*, 2009a; Fernandez de Simón *et al.*, 2009). É uma madeira muito rica em polifenóis de baixo peso molecular (Canas *et al.*, 2000b; Fernandez de Simón *et al.*, 2009), bem como em compostos oxidáveis (De Rosso *et al.*, 2009a). Devido à sua riqueza em ácido gálico e taninos hidrolisáveis, é por vezes utilizada como tanino enológico (Vivas *et al.*, 1996).

O Castanheiro é reconhecido por ser uma boa alternativa ao tradicional envelhecimento com madeira de carvalho (Alañon *et al.*, 2012), e foram obtidos bons resultados no seu uso para envelhecimento de aguardentes (Canas *et al.*, 1999; Caldeira *et al.*, 2010).

3. Produtos alternativos de madeira

3.1 A utilização de produtos de madeira alternativos

Uma vez que a tecnologia de envelhecimento tradicional em barrica não só é morosa como também envolve em termos económicos custos apreciáveis, é cada vez mais frequente a utilização de produtos derivados de madeira (como é o caso de fragmentos e aduelas) como alternativa à tecnologia tradicional. Esta utilização tem também permitido a produção de vinhos de elevada qualidade, mantendo baixos custos de produção e ainda flexibilidade na gestão do tempo e das preferências do consumidor (Ortega-Heras *et al.*, 2010). O sistema de envelhecimento alternativo ao envelhecimento em barricas, como é o caso da adição de fragmentos de madeira ao vinho para envelhecimento em cubas, ou mesmo durante o processo de vinificação, tem sido desenvolvido com o objetivo de conferir características típicas da madeira ao vinho, com toda a simplicidade e rapidez que este processo alternativo permite. A madeira adiciona complexidade e riqueza ao aroma e ao gosto do vinho, uma vez que fornece, entre outros constituintes, aldeídos fenólicos, compostos furânicos, cetonas fenólicas, fenóis voláteis e lactonas (Del Álamo *et al.*, 2007).

A adição de fragmentos de madeira de carvalho ao vinho foi proposta pela primeira vez por Singleton e Draper (1961). A utilização de fragmentos de madeira de carvalho e de castanheiro na elaboração de vinhos, foi regulamentada em 2005 pela Organisation Internationale de la Vigne et du Vin (O.I.V.) através da Resolution Oeno 3/2005, tendo esta norma sido transposta para a regulamentação comunitária pelo Regulamento (CE) nº 2165/2005 do Conselho de 20 de Dezembro e pelo Regulamento (CE) nº 1507/2006 da Comissão de 11 de Outubro. O uso e liberalização de aparas de madeira em enologia foi recentemente completado pelo Regulamento EC 606/2009 (Ec, 2009).

Apesar de só a madeira de carvalho e de castanheiro serem aprovadas pelo O.I.V. para o uso no envelhecimento de vinhos, nos últimos anos o estudo de espécies alternativas tem vindo a ganhar importância, como resultado da necessidade de novas fontes de madeira de qualidade, aliada à expansão que se tem vindo a verificar de sistemas de envelhecimento alternativos, como é o caso do uso de aparas de madeira.

O uso de madeiras alternativas como é o caso da Acácia (*Robinia pseudoacacia*) e da Cerejeira (*Prunus avium*), alvo de estudo neste trabalho, tem vindo a crescer com vista ao seu uso em enologia (Flamini, *et al.*, 2007; De Rosso *et al.*, 2009a, 2009b; Fernández de Simón, *et al.* 2009; Sanz *et al.*, 2010a, 2010b; Alañón *et al.*, 2011; Chinnici *et al.*, 2011; Sanz *et al.*, 2011, 2012b, 2012c; Gortzi *et al.*, 2013). Alguns autores sublinham que vinhos ou

vinagres envelhecidos em barricas de madeiras que não sejam de Carvalho demonstram melhores características do ponto de vista organolético (Kozlović *et al.*, 2010; Chinnici *et al.*, 2011; Hillmann *et al.*, 2012). No entanto, por vezes as propriedades físicas e mecânicas destas madeiras podem não ser as mais apropriadas para a produção de barricas, como seja o caso da sua porosidade, que influencia as trocas gasosas durante o envelhecimento, o que pode em alguns casos promover uma oxidação polifenólica demasiado rápida (De Rosso *et al.*, 2009a; Torija *et al.*, 2009; Chinnici *et al.*, 2011).

3.2 Processo de Fabrico

Existe uma série de fatores a ter em consideração aquando da utilização dos fragmentos de madeira e que influenciam as características dos vinhos submetidos ao envelhecimento em contacto com estes produtos alternativos, como é o caso da origem geográfica, da espécie botânica da madeira, do tratamento térmico (tosta ou queima), da dimensão dos fragmentos, do tempo de estágio dos vinhos em contacto com os fragmentos a adição ou não de oxigénio durante esse período e ainda do próprio fabricante dos fragmentos (Eiriz *et al.*, 2007). O ponto de referência no fabrico destes fragmentos são as barricas de madeira, pretendendo-se obter um resultado que se aproxime o mais possível do que se obtém utilizando as barricas.

A madeira é submetida a um processo de transformação, de acordo com o apresentado esquematicamente na Figura 11, onde se pode observar as diferentes operações que integram o processo de fabrico de aparas de madeira.

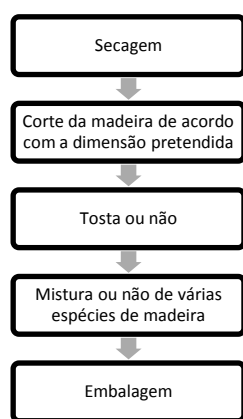


Figura 11 - Esquema de produção de aparas de madeira

3.2.1. Secagem

A secagem da madeira vai originar a perda de substâncias fenólicas hidrossolúveis, como taninos elágicos e cumarinas, por forma a garantir a estabilidade mecânica das aparas, bem como permitir o seu armazenamento a longo prazo, uma vez que um teor de humidade

reduzido das aparas vai impedir atividade microbiana. As condições de secagem e métodos de tanoaria tais como a queima são os fatores que vão influenciar maioritariamente o perfil aromático primário da madeira, e a consequente composição química das aparas. A influência deste processo na composição química da madeira traduz-se nos teores de lactonas, onde é mais evidente, nos teores de alguns fenóis voláteis como é o caso do eugenol (Jordão *et al.*, 2006a) e dos aldeídos fenólicos (vanilina, siringaldeído e coniferaldeído) (Chatonnet *et al.*, 1994). A secagem da madeira torna-se imperativa, uma vez que a utilização de madeira verde (70% de humidade) contém um excesso de compostos amargos polifenólicos como é o caso dos taninos elágicos e das cumarinas entre outros, bem como uma concentração demasiado baixa em compostos fenólicos (Fernández de Simon *et al.*, 2010b). Assim, o valor final adequado da percentagem de humidade da madeira para ser trabalhada deve ser de cerca de 15% (Jordão *et al.*, 2006a).

A secagem da madeira pode ser feita de duas maneiras: natural ou artificial. No que diz respeito à secagem natural, esta ocorre ao ar livre durante um período que pode ir dos 18 aos 36 meses (Fernández de Simon *et al.*, 2010b). Durante este processo de secagem natural, ocorre uma série de fenómenos na madeira: redução da percentagem de humidade, alteração da concentração de vários compostos, com consequente alteração do perfil aromático (Fernández de Simon *et al.*, 2010b), entre outros. Segundo Ribéreau-Gayon *et al.* (2000), este processo de secagem natural da madeira é o melhor para a obtenção de madeira de qualidade. Durante o processo de secagem artificial a madeira é mantida em estufa com temperaturas entre os 40 e os 60°C durante aproximadamente um mês. Este processo demonstra vantagem em relação à secagem natural na medida em que é um processo mais económico e rápido. No entanto, representa uma maior concentração em taninos adstringentes e em cumarinas amargas, o que significa uma evolução da composição química da madeira menos favorável à elaboração de madeira de qualidade (Eiriz *et al.*, 2007).

3.2.2. Corte

A etapa de corte é revestida de grande importância. O corte ou moagem da madeira consiste na obtenção de fragmentos de madeira mais finos, através da pressão contra uma pedra rotativa coberta de pequenos grãos, criando forças de oscilação, levando à separação das fibras da madeira (Eiriz *et al.*, 2006). O corte vai definir a relação superfície/volume da madeira, o que vai ter influência em propriedades como sejam a volatilidade dos aromas e a difusão dos elementos solúveis.

A relação peso/superfície de contacto é o fator que determina a distinção das aparas em função da sua dimensão. Assim, as aparas são partículas que se distinguem a olho nu, sem

forma definida, enquanto que os blocos são caracterizados por terem uma forma definida e homogênea em cubo ou paralelepípedo, como ilustrado na figura 12. No caso das aduelas, estas são tábuas que se instalam dentro da cuba através de uma estrutura previamente montada, e por fim existe o pó de madeira de tamanho muito reduzido (Verdier *et al.*, 2007). As aparas são colocadas dentro de um saco poroso e sem aroma e podem ser colocadas e retiradas em qualquer altura durante a fermentação e/ou processo de envelhecimento (Young, 2010). O pó de madeira é um alternativo de madeira de tamanho bastante reduzido, de fácil aplicação, com resultados imediatos. É normalmente aplicado antes do estágio, durante a fermentação alcoólica, reduzindo o carácter vegetal que o vinho possa ter e aumentando a sua complexidade, sem fornecer ao vinho as características organoléticas ligadas à adição de madeira (Salvador, 2011).

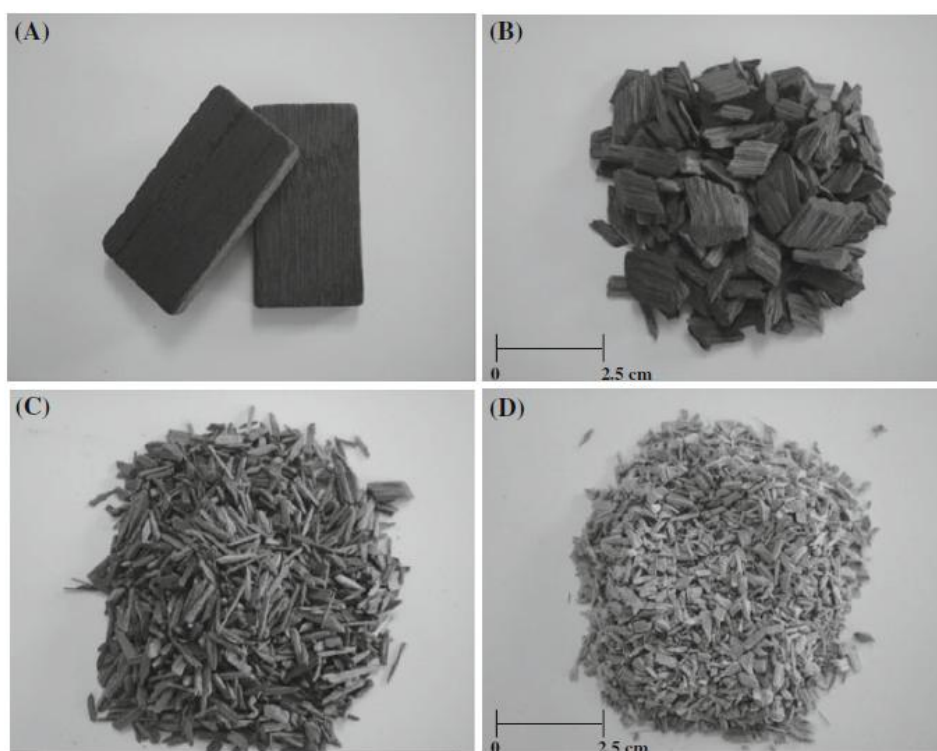


Figura 12 - Exemplos de blocos de madeira (A) e aparas de madeira de várias dimensões (B,C,D) (Jordão *et al.*, 2012)

3.2.3. Tosta

A operação de queima ou tosta é essencial na medida em que fornece à madeira um conjunto de alterações ao nível da composição química que serão essenciais para conferir ao vinho características físico-químicas e sensoriais típicas dos vinhos envelhecidos em contacto com a madeira. A tosta leva à degradação de polissacáridos e polifenóis, bem como ao aparecimento de novos compostos e aumento ou diminuição de substâncias voláteis odoríferas (Jordão *et al.*, 2006a). Esta operação é um passo determinante na

libertação de polifenóis por parte das madeiras, levando especificamente à formação de ácidos benzóicos (como o ácido protocatéquico, ácido p-hidroxibenzóico, ácido vanílico e ácido sirínico) no caso da madeira de Cerejeira e de ácidos cinâmicos (ácido cafeico e ácido ferrúlico) no caso da madeira de Acácia (Sanz *et al.*, 2012a; Cerezo *et al.*, 2014). Ocorre também a formação de diversos fenóis voláteis como é o caso do eugenol e do guaiacol (Chatonnet *et al.*, 1995) e de aldeídos benzóicos, como a vanilina, o siringaldeído, o furfural a partir das pentoses (o principal constituinte das hemiceluloses) e o 5-hidroxiacetilfurfural e 5-metilfurfural a partir das hexoses (unidades de celulose) (Fernández de Simón *et al.*, 2009; Gimenez-Martinez *et al.*, 1996; Hale *et al.*, 1999). A concentração final destes constituintes resulta da despolimerização da lenhina que provoca um aumento progressivo de produtos resultantes, especialmente de aldeídos fenólicos, durante o processo de tosta e está relacionada também com a estrutura da lenhina presente em cada madeira (Fernández de Simón *et al.*, 2009a; Sanz *et al.*, 2012a). O processo de tosta causa uma quebra das ligninas e a formação de vários compostos da mesma família com uma variedade de odores a tostado, especiaria, fumado e queimado como é o caso do etil guaiacol, metil guaiacol e propil guaiacol. A vanilina é um composto normalmente presente em madeira verde e cuja concentração aumenta com a secagem e a tosta da madeira (Weeks e Sefton, 1999). O seu impacto sensorial pode diminuir durante o envelhecimento uma vez que é um composto facilmente transformado em compostos não aromáticos como é o caso do álcool vanílico durante a maturação do vinho (Spillman *et al.*, 1998).

Também os lípidos presentes na madeira, durante o processo de tosta, vão dar origem a duas lactonas isoméricas comumente chamadas de “carvalho” ou “whisky” lactonas. Tratam-se de compostos com elevada importância sensorial, uma vez que são responsáveis pelo aroma característico a madeira/côco que possa existir em vinhos conservados em contacto com a madeira (Chatonnet, 1991; Pérez-Coello *et al.*, 1997, 1998; Jordão *et al.*, 2006a). O processo de queima conduz ainda à degradação dos taninos elágicos, levando a uma redução dos seus teores (Halle *et al.*, 1999; Cadahía *et al.*, 2001b; Jordão *et al.*, 2005), e a um consequente aumento do teor de ácido elágico que decorre desta degradação (Canas *et al.*, 2000a, 2000b; Jordão *et al.*, 2007).

Num estudo que compara os compostos polifenólicos como marcadores químicos em diferentes madeiras, Fernández de Simón *et al.* (2014a) consideram que, para qualquer madeira, a tosta resulta numa diminuição progressiva dos teores em lenhina, e ao mesmo tempo numa degradação da maior parte dos polifenóis. Os níveis de queima podem influenciar o aumento da concentração de certos compostos como é o caso dos derivados da lenhina, de tal maneira que o perfil característico de cada madeira é diferente no caso de esta ter passado pelo processo de tosta ou não (Fernández de Simón *et al.*, 2009). A tosta

resulta na degradação da maior parte de compostos polifenólicos, levando a uma diferenciação menor entre espécies no que toca ao perfil polifenólico em madeira sujeita a tosta (Fernández de Simón *et al.*, 2009). Ainda assim, é possível encontrar marcadores fenólicos característicos de cada madeira quando sujeitas a tosta, uma vez que alguns destes compostos estão presentes em teores suficientemente altos no final de tosta, dado que o seu declínio não foi suficientemente forte, seja por serem insensíveis à ação do calor, seja porque esse mesmo calor ter causado um incremento da sua concentração (Sanz *et al.*, 2012a).

Vários estudos (Sanz *et al.*, 2010a, 2011, 2012a) afirmam que as concentrações de taninos hidrolisáveis e condensados diminuí drasticamente (70 a 95% ou chegam mesmo a desaparecer) em madeiras de Cerejeira e Acácia sujeitas a tosta, devido à sua sensibilidade ao calor exercido por este processo.

Existem, no geral, três níveis de queima definidos pelos tanoeiros: queima ligeira (durante 5 minutos até 180°C), queima média e queima forte (durante 17,5 minutos até 230°C) (Chatonnet e Boidron, 1989). Esta distinção é feita com base no tempo de exposição e intensidade do fogo. Apesar da influência de fatores como a espécie da madeira e a sua origem geográfica influenciarem fortemente a concentração de compostos potencialmente extraíveis da madeira, a tosta da madeira é o processo que mais influi no teor de compostos da madeira suscetíveis de migrar para o vinho durante o envelhecimento, afetando assim as suas características organoléticas (Chatonnet *et al.*, 1990; Francis *et al.*, 1992; Pérez-Coello *et al.*, 2000).

3.3 Características dos vinhos tintos conservados em contacto com madeira

O envelhecimento de vinho em contacto com a madeira traduz-se numa série de alterações no vinho no que toca à cor, à estrutura e ao aroma. Vários constituintes são extraídos da madeira para o vinho durante o seu envelhecimento: taninos elágicos, ácido elágico, benzóico, cumárico, cafeico, gálhico, ferrúlico e vanílico, vanilina, cumarinas e um grande número de compostos voláteis (Chatonnet *et al.*, 1990, 1997; Pérez-Coello *et al.*, 2000). Os derivados dos ácidos benzóico e cinâmico são os principais compostos fenólicos que fornecem ao vinho as características típicas do contacto com a madeira. Outros compostos como o 2-furaldeído e os seus derivados, que são resultado da degradação da madeira durante o processo de queima, também se encontram nos vinhos sujeitos a envelhecimento com madeira (Chatonnet e Boidron, 1989), bem como a vanilina que desempenha um papel importante no aroma do vinho (Singleton, 1995). A transferência de alguns destes compostos da madeira para o vinho traduz-se também num incremento dos valores de fenóis não-flavonóides e no consequente incremento do índice de fenóis totais.

Os taninos e os ácidos fenólicos, tanto na forma livre como na forma glicosídica, desempenham um papel central na adstringência, amargor e cor dos vinhos e de bebidas destiladas envelhecidas em contacto com a madeira (Saucier *et al.*, 2006; Chassaing *et al.*, 2010; Jourdes *et al.*, 2011). Os taninos elágicos podem aumentar a adstringência e o amargor dos vinhos e ainda afetar a solubilidade de outros compostos da madeira como é o caso dos compostos voláteis. Intervêm ainda nas reações de oxidação que transformam a estrutura das substâncias da cor no caso dos vinhos tintos (Vivas *et al.*, 1996). Estes compostos são reguladores do processo de oxidação que ocorre em barricas, uma vez que absorvem o oxigénio dissolvido, e a sua presença leva a uma maior condensação das procianidinas e a uma menor precipitação das proteínas e polissacáridos (Vivas e Glories, 1996).

Os diferentes ácidos hidroxicinâmicos provenientes no vinho derivam do ácido cafeico, ácido *p*-cumárico, ácido ferrúlico e ácido sinápico e estão envolvidos em vários processos que ocorrem durante a vinificação e envelhecimento dos vinhos, uma vez que desempenham um papel importante em processos de oxidação e de copigmentação (Miniati *et al.*, 1992; Baranac *et al.*, 1996; Markovic *et al.*, 2000; Darias-Martín *et al.*, 2002; Markovic *et al.*, 2005) bem como reagem com as antocianinas dando origem à formação de proantocianidinas (Rentsch *et al.*, 2007).

Uma das principais alterações que advêm do envelhecimento em contacto com madeira tem a ver com a cor. Os pigmentos formados durante a maturação de um vinho em contacto com madeira podem contribuir para um aumento na intensidade da cor e tonalidade (Jordão *et al.*, 2006a), na medida em que ocorre uma solubilização progressiva de taninos elágicos que, através de processos oxidativos, resulta na transformação destas moléculas em polifenóis polimerizados e com cor. Desta maneira, os taninos elágicos aumentam a estabilidade da cor nos vinhos tintos uma vez que limitam os processos de degradação (como seja a precipitação de taninos condensados) e ainda a degradação das antocianinas (Vivas *et al.*, 1996). Para além de contribuir para a alteração da cor, a condensação tanino/antociana afecta também a adstringência do vinho, na medida em que a polimerização e sedimentação dos taninos durante o estágio leva a uma perda de adstringência, tornando-o mais suave. Assim, ocorre uma redução do teor de taninos, reacção que é regulada e acelerada pelos taninos elágicos presentes na madeira (Pontallier *et al.*, 1982).

Os aldeídos libertados pela madeira para o vinho também podem reagir com os polifenóis e ter um papel crucial na estabilização da cor do vinho (De Freitas *et al.*, 2004). Recentemente tem sido também estudada a possibilidade da formação de complexos entre antocianinas e

flavanóis (Nave *et al.*, 2012). Também as *oaklinas*, compostos formados em vinhos tintos envelhecidos em contacto com madeira como resultado da reação entre a catequina e aldeídos cinâmicos provenientes da madeira têm sido estudados, mostrando os resultados que também estão envolvidas em interações de copigmentação (Sousa *et al.*, 2014).

Entre os principais compostos libertados da madeira estão as lactonas *cis* e *trans* β -metil- γ -octalactonas, os compostos voláteis da madeira mais suscetíveis de migrarem para o vinho durante o seu envelhecimento e que apresentam grande impacto sensorial no vinho, sendo que o isómero *cis* está relacionado com notas sensoriais de noz de côco, madeira e vegetal nos vinhos e o isómero *trans* com aromas herbáceos, noz verde, madeira e coco (Chatonnet *et al.*, 1990, 1992). Os aldeídos fenólicos como a vanilina e o siringaldeído e ainda os fenóis voláteis como o eugenol, o guaiacol e os etil e vinil fenóis são também compostos voláteis susceptíveis de serem transferidos para o vinho durante o envelhecimento, conferindo notas sensoriais de baunilha, alho, fumado, e medicinal (Boidron *et al.*, 1988, Chatonnet *et al.*, 1990, 1992; Wilkinson *et al.*, 2004).

Outros compostos sensorialmente importantes são o furfural e o 5-metilfurfural, cujo aroma apresenta notas de caramelo e amêndoa (Chatonnet e Boidron, 1989). Os fenóis voláteis são os compostos fenólicos que têm menor expressão no vinho, sendo os mais importantes o etil fenol e vinil fenol. No entanto, têm um poder odorante bastante forte e por isso têm grande influência nas características sensoriais dos vinhos. Podem ser formados através de enzimas a partir de precursores presentes no vinho ou provir da migração a partir da madeira durante o tempo de envelhecimento de vinho.

Quadro 2 - Limite de percepção olfativo ($\mu\text{g/L}$) e respectivos aromas associados de alguns compostos voláteis e etilfenóis em vinhos tintos

Compostos Furânicos	Limite de percepção olfativo ($\mu\text{g/L}$)	Descritor sensorial
Furfural	15 000 ^a	caramelo, amêndoa
5-metilfurfural	16 000 – 45 000 ^a	caramelo, acetona, amêndoa amarga
Fenóis Voláteis		
Vanilina	320 - 650 ^a	baunilha
Siringaldeído	50 000 ^a	Pimenta, especiaria
Eugenol	15-500 ^a	alho
Guaiacol	20-75 ^a	fumado
4-metilguaiacol	65 ^a	tostado, fumado
4-etilguaiacol	47-140 ^d	Fumo, madeira
β-metil-γ-octalactona		
<i>cis</i> Isómero	46-79 ^b	côco, madeira, vegetal
<i>trans</i> Isómero	76-110 ^c	côco, madeira, herbáceo, noz verde
Etilfenóis		
4-etilfenol	620 ^d	cavalo, medicinal

a - Boidron, Chatonnet e Pons (1988) | b - Wilkinson, Elser, Prager, Tanaka e Sefton (2004) | c - Chatonnet *et al.*, 1990, 1992 | d - Chatonnet *et al.* (1992)

3.3.1 Fragmentos de madeira vs Barricas

O efeito geral da adição de aparas de madeira e a sua comparação em relação ao estágio de vinhos em barricas tem sido estudado maioritariamente para o caso da madeira de Carvalho (Masson *et al.*, 1996; Chatonnet e Dubourdieu, 1998a; Cadahía, 2006; Jordão *et al.*, 2007; Aláñon *et al.*, 2011). A concentração de cada substância na madeira varia muito dependendo da origem da madeira, da sua espécie e da maneira como foi preparada. Bautista-Ortin *et al.* (2008) e Ortega-Heras *et al.* (2010) concluíram que, apesar de não ser possível obter vinhos envelhecidos resultantes do contacto com aparas com características semelhantes aos vinhos envelhecidos em barricas durante um considerável período de tempo, os primeiros podem representar uma alternativa viável no caso da elaboração de vinhos jovens com leves notas sensoriais a madeira e com características que se pretendem parecidas às de um vinho envelhecido em barricas de carvalho durante um curto período de tempo.

Segundo De Coninck *et al.* (2006) os fenóis totais, flavonóides e não-flavonóides evoluem durante o envelhecimento dos vinhos em contacto com fragmentos de madeira. Os fenóis totais e os flavonóides mantêm-se praticamente constantes devido ao equilíbrio entre os compostos fenólicos extraídos da madeira e a polimerização das antocianinas dos vinhos e a sua precipitação. O teor de fenóis não flavonóides aumenta nos vinhos estagiados em madeira, havendo extração de alguns compostos fenólicos como o ácido gálico, ácidos benzóicos, cumáricos, cafeíco e gálico, ácido elágico e os taninos elágicos, entre outros compostos (Santos, 2011).

Fenómenos como a copigmentação com outros compostos fenólicos ou a auto-associação podem explicar a estabilização das antocianinas e consequente estabilização da cor dos vinhos tintos em condições de envelhecimento em contacto com madeira (Jordão *et al.*, 2006a). Del Alamo-Sanza *et al.* (2004b) reportaram que as reações típicas que advêm de envelhecimento de um vinho em contacto com a madeira que diminuem os teores de antocianinas ocorrem mais rapidamente em vinhos envelhecidos em contato com aparas e aduelas de madeira do que em vinhos envelhecidos em barrica. De acordo com estes autores, o vinho envelhecido em contacto com aduelas manteve uma maior concentração de antocianinas acetiladas do que o vinho envelhecido em contacto com aparas (Del Alamo-Sanza *et al.*, 2004b). Ortega-Heras *et al.* (2010) reportam que os parâmetros relativos às antocianinas totais, antocianinas acetiladas e glucosiladas e ainda aos pigmentos provenientes da condensação direta de antocianinas e flavonóis são as principais variáveis que podem diferenciar vinhos envelhecidos em contacto com aparas e vinhos envelhecidos em barricas de madeira. Estes resultados contrariam em parte o reportado por Del Alamo-

Sanza *et al.* (2004a, 2004b), que referem uma perda maior de antocianinas totais em vinhos envelhecidos em contacto com aparas, apesar de neste caso os vinhos terem sido envelhecidos com aparas durante um período de tempo mais prolongado. Assim, estes resultados parecem indicar que a principal diferença entre vinhos envelhecidos com aparas ou barricas está relacionada com compostos antociânicos, que podem ser indirectamente analisados através de parâmetros como a intensidade da cor, a tonalidade, a percentagem de formas azuis ou principalmente vermelhas (Ortega-Heras *et al.*, 2010). No entanto, neste estudo, Ortega-Heras *et al.* (2010) mostraram que, até um período de envelhecimento de três meses, os vinhos envelhecidos com aparas e em barricas apresentaram características fenólicas e de cor similares.

Através de outros estudos sabe-se que é possível a discriminação analítica entre vinhos estagiados em barrica e vinhos aos quais foram adicionados pó e aparas de madeira carvalho (Franco Aladrén *et al.*, 2007; Butticaz e Rawylet, 2008). Segundo Franco Aladrén *et al.* (2007), esta discriminação foi possível pela relação entre os seguintes quatro compostos voláteis extraídos da madeira de Carvalho: eugenol, *trans*- e *cis*-whiskylactona e vanilina. A concentração de whiskylactona nos vinhos de barrica foi cinco vezes superior a vinhos aos quais foram adicionados pó e aparas e a concentração em vanilina foi maior nas aparas que nas barricas. O siringaldeído e a vanilina estavam entre as xiloses voláteis que caracterizavam os vinhos tratados com aparas de Carvalho enquanto que o eugenol, guaiacol e o 5-metil-furaldeído caracterizavam os vinhos envelhecidos em barrica de madeira de carvalho. No entanto, a discriminação entre pó e aparas não foi possível, nem a discriminação organoléptica entre vinhos envelhecidos com barrica e em contacto com alternativos de madeira.

Do ponto de vista sensorial, os vinhos envelhecidos em contacto com aparas de madeira demonstram um carácter mais adstringente e vegetal do que os vinhos envelhecidos em barricas de madeira: estes últimos apresentam notas de aroma a fruta madura (Clímaco e Rodrigues, 2005; Eiriz *et al.*, 2007) e baunilha e uma sensação sensorial mais agradável na boca (Gutierrez-Alonso, 2006; Cano-López *et al.*, 2008; Ortega-Heras *et al.*, 2010). Por outro lado, o uso de aparas de madeira durante a fermentação é uma técnica de vinificação que pode conferir ao vinho uma diminuição da percepção da adstringência e do amargo, o que acontece quando ocorre a libertação de polissacáridos para o vinho como é o caso da celulose e da hemicelulose (Nonier *et al.*, 2005).

3.3.2 Características dos vinhos conservados em contacto com madeira de Acácia

Em madeira de Acácia sujeita a tosta, os flavonóides são os principais compostos, sendo que um vinho em contacto com esta madeira durante 90 dias pode chegar a concentrações de 1900 mg/L, apesar do decréscimo nas suas concentrações com a operação de tosta e a diminuição de constituintes derivados da lenhina, podendo chegar a diminuir em 25% e 75% em madeira sujeita a tosta ligeira e média, respetivamente (Sanz *et al.*, 2011, 2012b). Possui também baixo teor de compostos não flavonóides (Sanz *et al.*, 2011), nomeadamente o eugenol (De Rosso *et al.*, 2009a), sendo que os polifenóis oxidáveis são os compostos mais facilmente extraíveis (Citron, 2005; De Rosso *et al.*, 2009a). De Rosso *et al.* (2009b) concluíram que, uma vez que esta madeira demonstrou ter o menor teor de polifenóis oxidáveis em comparação com outras madeiras, esta proporcionará ambientes menos oxidativos para o envelhecimento dos vinhos, nomeadamente para envelhecimentos prolongados.

Segundo Sanz *et al.* (2011), a Acácia não fornece taninos hidrolisáveis ao vinho, ao contrário do que acontece no caso da madeira de Carvalho, e portanto as reações químicas nas quais os taninos elágicos normalmente participam durante o envelhecimento dos vinhos não ocorrem (Vivas *et al.*, 1996; Saucier *et al.*, 2006; Stark *et al.*, 2010). Este facto estabelece diferenças consideráveis entre esta madeira e a madeira de Carvalho, uma vez que esta última é caracterizada pelo seu alto teor em taninos elágicos, ácidos fenólicos e aldeídos, todos eles compostos não flavonóides, e pelos seus teores praticamente indetetáveis em flavonóides e proantocianidinas

O composto de baixo peso molecular mais interessante do ponto de vista organoléptico mais abundante na madeira de Acácia é a vanilina, uma vez que demonstrou fornecer ao vinho este composto em quantidades consideráveis, quando comparada com outras madeiras (Fernández de Simón *et al.*, 2014b). Sensorialmente, vinhos envelhecidos em contacto com esta madeira, segundo reportado por Fernández de Simón *et al.*, (2014b) são caracterizados por um perfil sensorial com descritores de fumado, especiaria e frutado, o que pode ser correlacionado com a riqueza desta madeira em mono e dimetoxifenóis e etil vanilina (Chatonnet *et al.*, 1992; Sanz *et al.*, 2012c).

3.3.3 Características dos vinhos conservados em contacto com madeira de Cerejeira

Fernández de Simón *et al.* (2014a), num trabalho sobre a identificação de compostos polifenólicos, de madeiras que não o Carvalho e a sua influência no vinho, demonstram que vinhos envelhecidos em contacto com Cerejeira têm teores de ácido *p*-hidrobenzóico e (+)-catequina significativamente maiores que vinhos envelhecidos em contacto com outras madeiras. Os altos teores de (+)-catequina reportados por Fernández de Simón *et al.* (2014a) estão em desacordo com os baixos níveis deste composto reportados por De Rosso *et al.* (2009b). Neste estudo, De Rosso *et al.* (2009b) demonstraram que o vinho envelhecido em barricas de Cerejeira continha os teores de (+)-catequina mais baixos, bem como elevados níveis de etil guaiacol apenas após 3 meses de envelhecimento. Também profundas alterações no perfil de antocianinas do vinho envelhecido em madeira de Cerejeira, devido a rearranjos, polimerizações e reações de oxidação de antocianinas foram reportadas. Ainda neste estudo, foi verificado que o maior decréscimo entre todas as madeiras estudadas, em flavonóis, verificado após 3 meses de envelhecimento, foi no caso do vinho envelhecido em barrica de Cerejeira.

De acordo com De Rosso *et al.* (2008, 2009b) a madeira de Cerejeira contém, no geral, uma percentagem significativa de compostos oxidáveis, como é o caso da catequina, o que indica que este tipo de madeira quando usado em barricas é a que vai produzir um ambiente mais oxidativo e portanto será mais apropriada para envelhecimentos menos prolongados. Contribui ainda para a complexidade aromática de vinhos tintos na medida em que aumenta significativamente as notas de cereja e frutos vermelhos, juntamente com um aumento ao nível da apreciação global do vinho (Chinnici *et al.*, 2011).

4. Bibliografia

Alañón M.E., Castro-Vázquez L., Díaz-Maroto M.C., Hermosín-Gutiérrez I., Gordon M.H., Pérez-Coello M.S., 2011a. Antioxidant capacity and phenolic composition of diferente woods used in cooperage. *Food Chemi.* 129:1584-1590.

Alañón M. E., Pérez-Coello M.S., Díaz-Maroto I., Martín-Alvarez P. J., Vila-Lameiro P., Díaz-Maroto M.C., 2011b. Influence of geographical location, site and silvicultural parameters, on volatile composition of *Quercus pyrenaica* Willd. Wood used in wine aging. *For. Ecol. and Manag.* 262:124-130.

Apetrei I.M., Rodríguez-Méndez M.L., Apetrei C., Nevares I., del Alamo M., de Saja J.A., 2012. Monitoring of evolution during red wine aging in oak barrels and alternative method by means of an electronic panel test. *Food Res. Inter.* 45: 244-249.

Aquino W., Rodrigues S., Nascimento R. F., Casimiro R., 2005. Phenolic compounds in Imburana (*Amburana cearensis*) powder extracts. *Eur. Food Res. Tech.* 221:739-745.

Asen S., Stewart, R. N., Norris K. H., 1972. Copigmentation of anthocyanins in plant-tissues and its effect on color. *Phytochemistry* 11, 1139-1144.

Bakowska A., Kucharska A. Z., Oszmianski J., 2003. *J. Food Chem.* 81:349-355

Baranac J.M., Petranovic N. A., Dmitri-Maarkovic J. M., 1996. Spectrophotometric study of anthocyan copigmentation reactions. *J. Agric. Food Chem.* 44:1333-1336.

Bautista-Ortín A.B., Lencina A. G., Canó-Lopez G., Pardo-Mínguez F., López-Roca J. M., Gómez-Plaza E., 2008. The use of oak chips during the ageing of a red wine in stainless steel tanks or used barrels: effect of the contact time and size of the oak chips on aroma compounds. *Aust. J. of Grape and Wine Res.* 14:63-70.

Belchior A.P., 1995. Tecnologias de utilização de madeiras no envelhecimento de aguardentes e vinhos. 77 p. Instituto Nacional de Investigação Agrária – Estação Vitivinícola Nacional, Dois Portos.

Belchior A.P., Caldeira I., Tralhão G., Costa S., Lopes C., Carvalho E., 1998. Incidência da origem e queima da madeira de Carvalho (*Quercus pyrenaica*, *Q. robur*, *Q. sessiliflora*, *Q. alba*/*Q. stellada* + *Q. lyrada*/*Q. bicolor*) e de castanho (*C. sativa*) em características físico-

químicas e organoléticas de aguardentes Lourinhã em envelhecimento. *Ciência Téc.Vitiv.* 13 (1/2):71-105.

Boidron J.N., Chatonnet P., Pons M., 1988. Influence du bois sur certains substances odorantes des vins. *Conn. Vigne Vin* 22(4):275-294.

Boulton R., 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. *Am. J. Enol. Vitic.* 52:67-87.

Bouzeix M., Weyland D., Heredia N., 1986. Etude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne. *Bull. de OIV.* 59:1171-1254.

Brouillard, R., 1982. Chemical structure of anthocyanins. In P. Markakis (Ed.), *Anthocyanins as Food Colors* (pp. 1–38). New York: Academic Press.

Buiarelli, F., Coccioli, F., Jasionowska, R., Merolle, M., & Terracciano, A., 2007. Analysis of some stilbenes in Italian wines by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rap. Commun. Mass Spectrom.* 21:2955–2964.

Butticaz S., e Rawyler A., 2008. Analytical discrimination between oaked wines and wines aged in oak barrels. *Proceeding of Wine active compounds conference*, 3: 195-197.

Cabrita M.J., Barrocas Dias, C., Costa Freitas A. M., 2011. Phenolic acids, phenolic aldehydes and furanic derivatives in oak chips: American vs. French oaks. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* Vol. 32, No. 2.

Cabrita M.J., Roque H., Garcia R., Barroca Dias D., 2010. Ácidos fenólicos, aldeídos fenólicos e derivados furânicos em aparas de madeira de carvalho francês e americano. *Livro das Actas do 8º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*. pp: 101-109.

Cadahía E., Fernández de Simón B., Jalocha J., 2003. Changes in volatile compounds in Spanish, French, and American oak wood after natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 51:5923-5932.

Cadahía E., Fernández de Simón B., Muñoz A. M., Muiño I., 2010. Tannins and off-flavours in relation to the wood selection and processing in the oak alternative production. *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin | 33rd OIV World Congress of Vine and Wine. 8th General Assembly of the OIV, 20-25 June 2010.*

Cadahía E., Fernández de Simón B., Poveda P., Sanz M., 2008. Utilización de *Quercus Pyrenaica* Willd. de Castilla y León en el Envejecimiento de Vinos. Comparación con Roble Francés y Americano; INIA: Madrid, pp 1-130.

Cadahía E., Fernández de Simón B., Sanz M., Poveda P., Colio J., 2009. Chemical and chromatic characteristics of tempranillo, cabernet sauvignon, and merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. *Food Chem.* 115:639–649.

Cadahía E., Fernández de Simón B., Vallejo R., Sanz M., Broto M., 2007. Volatile compounds evolution in Spanish oak wood (*Quercus petraea* and *Quercus pyrenaica*), during natural seasoning. *Am. J. Enol. Vitic.* 58:163–172.

Cadahía E., Fernández de Simón, B., 2004. Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano; INIA: Madrid pp 1-136.

Cadahía E., Muñoz L., Fernández de Simón B., García-Vallejo M. C., 2001a. Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49:1790- 1798.

Cadahía E., Varea S., Muñoz L., Fernández de Simón B., García-Vallejo M. C., 2001b Evolution of ellagitannins in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49:3677-3684.

Caldeira I., 2004. O aroma de aguardentes vónicas envelhecidas em madeira. Importância da tecnologia de tanoaria. 238 p. Tese de Doutorado, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Caldeira I., Canas S., Costa S., Carvalho E., Belchior A.P., 1999. Formação de uma câmara de prova organoléptica de aguardentes velhas e selecção de descritores sensoriais. *Ciência Téc. Vitiv.* 14(1):21-30.

Caldeira I., Clímaco M. C., Bruno de Sousa R., Belchior A. P., 2006. Volatile composition of oak and chestnut wood used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment. *J. Food Eng.* 76:202–211.

Callejón R. M., Tesfaye W., Torija M. J., Mas A., Troncoso A. M., Morales M. L., 2009. Volatile compounds in red wine vinegars obtained by submerged and surface acetification in different woods. *Food Chemistry* 113:1252–1259.

Câmara J.S., Alves M.A., Marques J.C., 2006. Changes in volatile composition of Madeira wines during their oxidative ageing. *Anal. Chim. Acta* 563:188-197.

Campbell J.I., Sykes M., Sefton M.A., Pollnitz A.P., 2005. The effects of size, temperature and air contact on the outcome of heating oak fragments. *Aust. J. Grape Wine Res.* 11:348-354.

Campos L.S., 1987. Guia dos compostos orgânicos e bioquímicos. Coleção Universidades. 507 p. Europress, Editores e Distribuidores Publicações, Lda., Odivelas.

Canas S., 2003. Estudo dos compostos extraíveis de madeiras (Carvalho e Castanheiro) e dos processos de extração na perspetiva do envelhecimento em Enologia. 303 p. Tese de Doutoramento, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Canas S., Grazina N., Belchior A. P., Spranger M. I., Bruno de Sousa R., 2000a. Modelisation of heat treatment of Portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* L.). Analysis of the behaviour of low molecular weight phenolic compounds. *Ciência Tec. Vitiv.* 15:75-94.

Canas S., Leandro M.C., Spranger M.I., Belchior A.P., 2000b. Influence of botanical species and geographical origin on the content of low molecular weight phenolic compounds of woods used in Portuguese cooperage. *Holzforschung*, 54:255-261.

Canas S., Spranger M.I., Belchior A.P., Bruno-de-Sousa R., 2004. Isolation and identification by LC-ESI-MS of hydrolyzable tannins from *Quercus pyrenaica* Willd. and *Castanea sativa* Mill. heartwoods. In: *Proceedings of the 4th Tannin Conference*. 4. Philadelphia.

Cano-López M., Bautista-Ortín A. B., Pardo-Mínguez F., López-Roca J. M., Gómez-Plaza E., 2008. Sensory descriptive analysis of a red wine aged with oak chips in stainless steel tanks or used barrels: effect of the contact time and size of the oak chips. *Journal of Food Quality* 31:645-660.

Carvalho A., 1996. Madeiras Portuguesas. Estrutura anatómica, propriedades, utilizações. Vol. I, 340 p. Instituto Florestal, Lisboa

Carvalho A., 1997. *Madeiras Portuguesas.* Estrutura anatómica, propriedades, utilizações. Vol. II, 415 p. Direção Geral das Florestas, Lisboa

Carvalho A., 1998. Identificação anatómica e caracterização física e mecânica das madeiras utilizadas no fabrico de quartolas para produção de aguardentes velhas de qualidade – Denominação Lourinhã. *Ciência Téc. Vitiv.* 13(1-2):71-105.

Castro L. F. T., Fernandes A. A. F., 1995. Substâncias fenólicas. Breves notas sobre a sua estrutura e biossíntese. 25 p. Série didática – Ciências puras, 9. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real.

Cerezo A. B., Espartero J. L., Winterhalter P., García-Parrilla M. C., Troncoso A. M., 2009. (+)-Dihydorobinetin: a marker of vinegar ageing in acacia (*Robinia pseudoacacia*) Wood. *J. Agric. Food Chem.* 57:9551–9554.

Chatonnet P. and Boidron J. N., 1989. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1ere partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. *Conn. Vigne Vin* 23:77-87.

Chatonnet P., 1991. Incidence du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins. Applications technologiques. Thesis, Université de Bordeaux II, France

Chatonnet P., 1995. Influence des procedes de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fûts de chêne. Thèse doctorat de l'Université de Bordeaux II, France. 268 pp.

Chatonnet P., 1999. Discrimination and control of toasting intensity and quality of oak wood barrels. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:479-494.

Chatonnet P., Boidron J.N., Dubourdieu D., Pons M., 1994. Évolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son séchage. Premiers résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 28:337-357.

Chatonnet P., Boidron J.N., Pons M., 1990. Élevage des vins rouges en fûts de chêne: évolution des certains composés volatils de leur impact aromatique. *Sci. Aliments* 10:565-587.

Chatonnet P., Dubordieu D., Boidron J. N., 1992. Incidence des conditions de fermentation et d'élevage des vins blancs secs en barriques sur leur composition en substances cédées par le bois de chêne. *Sci. Aliments* 12:665-685.

Chatonnet, P., and Dubourdieu, D., 1998a. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. *Am. J. Enol. Vitic.* **49**, 79–85.

Chatonnet, P., and Dubourdieu, D., 1998b. Identification of substances responsible for the 'sawdust' aroma in oak wood. *J. Sci. Food Agric.* **76**, 179–188.

Chatonnet, P., Viala, C., & Dubourdieu, D., 1997. Influence of polyphenolic components of red wines on the microbial synthesis of volatile phenols. *Am. J. Enol. Vitic.*, **48**, 443–448.

Chinnici F., Natali N., Sonni F., Bellachioma A., Riponi C., 2011. Comparative Changes in color features and pigment composition of red wines aged in oak and cherry wood casks. *J. Agric. Food Chem.* 59:6575-6682.

Citron G., 2005. Uso del legno in enologia: specie botaniche utilizzate, anatomia e classificazione. *L'Informatore Agrario* 59(50):69–72.

Clímaco M. C., 1987. Efeitos do envelhecimento na composição aromática e na qualidade de vinhos tintos. 147 p. INIA-EVN, Dois Portos.

Clímaco M. C., Avelar M.L., Eiriz N., Caldeira I., Rodrigues J., Miguel V., Sardinha J., 2004. Fragmentos de madeira de carvalho versus quartolas no envelhecimento de vinhos tintos. *Actas do 6º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo* 2:148-155.

Clímaco M. C., Duarte F. L., 1992. Estudo comparativo de diferentes modalidades de envelhecimento de vinhos tintos: *Aspectos Organolépticos. II Simpósio de Viticultura do Alentejo.* 347-356.

Clímaco M. C., Duarte F. L., Ribeiro-Corrêa P., 1997. Efeitos de Tecnologias de Envelhecimento em Vinhos Tintos do Dão. *O Dão em debate, 1º Congresso.*

Clímaco M. C., Rodrigues J., 2005. Quartolas e fragmentos de madeira de carvalho no envelhecimento de vinhos tintos. *Vida Rural* 1704:40-41.

Clímaco M.C., Borralho A., 1996. Influence des technologies d'élevage dans les transformations des composants de l'arôme des vins rouges. *Oenologie* 95. 5e Symposium International d'Oenologie 415-418. Lavoisier Tec-Doc. Paris.

Clímaco M.C., Miguel M., Ribeiro-Corrêa P., Botelho G., 2001. A problemática do estágio de vinhos tintos com aparas de madeira de carvalho. *Actas do 5º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo*, 23 a 25 de Maio 2001, vol. 2, pp. 119-125. Évora, Portugal.

Clímaco M.C., Tralhão G., Figueiredo M., Ribeiro-Corrêa P., 1998. La vinification des vins rouges avec copeaux de chêne. *Enologia* 31/32:31-34.

Cruz, P., 2014. Micro-oxigenação em vinho tinto da Região Demarcada do Douro – Efeitos na composição físico-química, microbiológica e sensorial. Tese de Mestrado de Viticultura e Enologia. Instituto Superior de Agronomia/ULisboa, Faculdade de Ciências/UPorto.

Culleré, L., Ferreira, V., Hernández-Orte, P., Cacho, J., Fernández de Simón, B., Cadahía, E., 2013. Characterisation by gas chromatography-olfactometry of the most odor-active compounds in extracts prepared from Acacia, Chestnut, Cherry, Ash and Oak woods. *Food Science and Technology*, 53: 240–248.

Dangles, O., 1997. Anthocyanin complexation and colour expression. *Analysis* 25, M50–M52.

Darias-Martín J., Carrillo M., Díaz E., Boulton R. B., 2001. Enhancement of red wine colour by pre-fermentation addition of copigments. *Food Chemistry* 73(2):217–220.

De Coninck G., Jordão A.M., Ricardo-da-Silva J.M., Laureano O., 2006. Evolution of phenolic composition and sensory proprieties in red wine aged in contact with Portuguese and French oak wood chips. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 40 nº1:23-34.

De Freitas V. e Mateus N., 2001. Structural features of procyanidin interactions with salivary proteins. *J. Agric. Food Chem.*, 49-2: 940-945.

De Freitas V., Sousa C., Silva A. M. S., Santos-Buelga C., Mateus N., 2004. Synthesis of a new catechin-pyrylium derived pigment. *Tetrahedron Letters* 45, 9349-9352.

De Rosso M., Cancian D., Panighel A., Dalla-Vedova A., Flamini R., 2009a. Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. *Wood Sci. Technol.* 43:375–385.

De Rosso M., Panighel A., Dalla-Vedova A., Stella L., Flamini R., 2009b. Changes in chemical composition of a red wine aged in acacia, cherry, chestnut, mulberry, and oak wood barrels. *J. Agric. Food Chem.* 57:1915–1920.

Del Alamo-Sanza M., Domínguez I. M., Merino S. G. 2004a. Influence of different aging systems and oak woods on aged wine color and anthocyanin composition. *Eur Food Res Technol.* 219:124-132.

Del Alamo-Sanza, M., Fernández-Escudero, J. A., & Castro-Torío, R., 2004b. Changes in phenolic compounds and colour parameters of red wine aged in oak chips and in oak barrels. *Food Science and Technology International* 10:233-241.

Dias M., 2008. Efeito da origem comercial das Barricas – Tanoarias – nas características químicas e sensoriais de um vinho. *Relatório de Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica*, ISA – UTL, Lisboa.

Dimitric-Markovic J.M., Petranovic N.A., Baranac J.M., 2000. A spectrophotometric study of the copigmentation of malvin with caffeic and ferulic acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48:5530-5536.

Doussot F., Pardon P., Dedier J., De Jeso B., 2000. Individual, species and geographic origin influence on cooperage oak extractible content (*Quercus robur* L. and *Quercus petraea* Liebl.). *Analisis* 28:960-965.

Drinkine J., Lopes P., Kennedy J. A., Teissedre P.-L., Saucier C., 2007. Ethylidene-Bridged Flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age. *J. Agric. Food Chem.* 55:6292-6299.

Dubois P., 1989. Apports du fût de chêne neuf a l'arôme des vins. *Rer. Fr. Oenol.* 120:19-24.

Dubois, P., and J. Dekimpe., 1982. Constituants volatils odorants des vins de Bourgogne élevés en fûts de chêne neufs. *Rev. Fr. Oenol.* 88:51-53.

Eglinton J., Griesser M., Henschke P., Kwiatkowski M., Parker M., Herderich M., 2004. Yeast-mediated formation of pigmented polymers in red wine. In: *Red Wine Color: Revealing the Mysteries*. Eds A.L. Waterhouse and J.A. Kennedy, ACS Symposium Series 886 (American Chemical Society: Washington DC). pp. 7–21.

Eiriz N., Santos Oliveira J.F., Clímaco, M.C., 2007. Fragmentos de Madeira de Carvalho no Estágio de Vinhos Tintos. *Ciência Téc. Vitiv.* 22(2):63-71.

Eiriz, N., 2006. Fragmentos de Madeira de carvalho no envelhecimento de vinhos tintos. *Tese de Mestrado*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. 120 pp.

Escalona E., Birkmyre L., Piggot J. R., Paterson A., 2002. Effect of maturation in small oak casks on the volatility of red wine aroma compounds. *Analytica Chimica Acta* 458:45-54.

Escribano-Bailón, M. T., Alvarez-Garcia, M., Rivas-Gonzalo, J. C., Heredia, F. J., Santos-Buelga, C., 2001. Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin 3-O-glucoside and (+)-catechin. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1213-1217.

Escribano-Bailón, M. T., Dangles, O., Brouillard, R., 1996. Coupling reactions between flavylum ions and catechin. *Phytochemistry*. 41, 1583.

Es-Safi N.E., Le Guerneve C., Cheynier V., Moutounet M., 2000. New phenolic compounds obtained by evolution of (+)-catechin and glyoxylic acid in hydroalcoholic medium. *Tetrahedron Letters*, Volume 41, Issue 12: 1917-1921.

Feduchy, E., 1972. Les anthocyanes, nature, caractéristiques et dosage. *Bull. Off. Int. Vin.*, Paris, v. 495, p. 423-433.

Fengel D., Wegener G., 1989. Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions. 612 p. Walter de Gruyter (ed.), Berlin.

Fernández de Simón B. F., Estreruelas E., Muñoz Á. M., Cadahía E., Sanz M., 2009. Volatile Compound in Acacia, Chestnut, Cherry, Ash, and Oak Woods, with a View to Their Use in Cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 57:3217-3227.

Fernández de Simón B. F., Muñoz I., Cadahía E., 2010a. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips. *J. Agric. Food Chem.* 58:9587-9596.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Álamo M., Nevares I., 2010b. Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them. *Analytica Chimica Acta* 660:211–220.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., 1998. Les elagitanins dans les bois de chêne espagnols. *J. Sci. Tech. Tonnelerie* 2:1-11.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., 1996. Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oakwoods. *J. Agric. Food Chem.* 44:1507-1511.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., 1999a. Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung* 53:147-150.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., 1999b. Evolution of phenolic compounds in Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *J. Agric. Food Chem.* 47:1687-1694.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Jalocho J., 2003a. Volatile compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French, and American oak wood. *J. Agric. Food Chem.* 51:7671-7678.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Sanz M., Poveda P., Pérez-Magariño S., Ortega-Heras M., González-Huerta C., 2008. Volatile compounds and sensorial characterization of wines from four Spanish Denominations of origin aged in Spanish rebollo (*Quercus pyrenaica* Wild.) oak wood barrels. *J. Agric. Food Chem.* 56:9046–9055.

Fernández de Simón B., Hernández T., Cadahía E., Dueñas M., Estrella I., 2003b. Phenolic compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak wood. *Eur. Food Res. Technol.* 217:150-156.

Fernández de Simon B., Martínez J., Sanz M., Cadahís E., Esteruelas E., Muñoz A. M., 2014b. Volatile compounds and sensorial characterisation of red wine aged in cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood barrels.

Fernández de Simón B., Sanz M., Cadahía E., Esteruelas EL., Muñoz A. M., 2014c. Nontargeted GC-MS approach for volatile profile of toasting in cherry, chestnut, false acacia and ash wood. *J. Mass Spectrom.* May 49(5): 353-370.

Fernández de Simon B., Sanz M., Cadahía E., Martínez J., Esteruelas E., Muñoz A.M., 2014a. Polyphenolic compounds as chemical markers of wine ageing in contact with cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood. *Food Chemistry* 143:66-76.

Fernández de Simón B., Sanz M., Cadahía E., Poveda P., Broto M., 2006. Chemical Characterization of Oak Heartwood from Spanish Forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.). Ellagitannins, Low Molecular Weight Phenolic, and Volatile Compounds. *J. Agric. Food Chem.* 54:8314-8321.

Feuillat F., Keller R., 1997. Variability of oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Liebl.). Anatomy relating to cask properties. *Am. J. Enol. Vit.* 48:502-508.

Feuillat F., Huber F., Keller R., 1992. Mise au point sur: la notion de grain utilisée pour le classement des merrains de chêne. *Rev. Fr. Oenol.* 139:65-69.

Flamini R., Dalla Bedona A., Cancian D., Panighel A., Rosso M., 2007. GC/MS-positive ion chemical ionization and MS/MS study of volatile benzene compounds in five different woods used in barrel making. *Journal of Mass Spectrometry* 42:641-646.

Francis I.L., Sefton M.A., Williams P.J., 1992. A study by sensory descriptive analysis of the effects of oak origin, seasoning and heating on the aromas of oak model wine extracts. *Am. J. Enol. Vitic.* 43:23-30.

Franco Aladrén E., Estella C., Haba Ejarque E., Martínez Gutiérrez J.A., Mendéz Sánchez J.V., Monzó García C., Navarro Blanco F., Pérez Ruiz J., 2007. Vinos macerados com material de roble americano. Discriminación analítica y organoléptica de los vinos criados en barrica. *Enólogos. Investigación y Ciencia*, 49: 32-39.

Franco, J. A., 1971. Nova flora de Portugal 648 pp. Lisboa.

Freudenberg K., Hartmann L., 1953. Constituents from *Robinia pseudoacacia*. *Naturwiss* 40:413.

Galvin C., 1993. Etude de certaines réactions de dégradation des anthocyanes et de leur condensation avec les flavanols. Conséquences sur la couleur du vin. Thèse Doctorat, Université de Bordeaux II.

Garde Cérdan T., Ancín-Azpilicueta C., 2006. Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Sci. Tech.*, 1-10.

Garde Cérdan T., Torrea Goñi D., Ancín-Azpilicueta C., 2002. Changes in the concentration of volatile oak compounds and esters in red wine stored for 18 months in re-used French oak barrels. *Aust. J. Grape Wine Res.* 8:140-145.

Garde Cérdan T., Torrea Goñi D., Ancín-Azpilicueta C., 2004. Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *J. Food Engineering* 65:349-356.

Gimenez-Martinez R., Serrana H. L. G., mir M. V., Granados J. Q., Martinez M. C. L., 1996. Influence of wood heat treatment, temperature and maceration time on vanillin, syringaldehyde and gallic acid contents in oak wood and wine spirit mixtures. *Am. J. Enol. Vitic.* 47:441-446.

Gómez-Cordovés C., González-San M. L., Junquera B., Estrella I., 1995. Correlation between flavonoids and color in red wines aged in wood. *Am. J. Enol. Vitic.* 46:295- 298.

Gordillo B., Cejudo-Bastante M.J., Rodríguez-Pulido F.J., González-Miret M.L., Heredia F.J., 2013. Application of the differential colometry and polyphenolic profile to the evaluation of the chromatic quality of Tempranillo red wines elaborated in warm climate. Influence of presence of oak wood chips during fermentation. *Food Chemistry* 141:2184-2190.

Gortzi O., Metaxa X., Mantanis G., Lalas S., 2013. Effect of artificial ageing using diferente wood chips on the antioxidante activity, resveratrol and catechin concentration, sensory properties and colour of two Greek red wines. *Food Chemistry* 141:2887-2895.

Goto, T.; Kondo, T., 1991. Structure and molecular stacking of anthocyanins – flower color variation. *Angew. Chem., Int. Ed.* 30,17–33.

Gutierrez-Alonso, V. L., 2006. Sensory descriptive analysis between white wines fermented with oak chips and in barrels. *Journal of Food Science* 67:2415-2419.

Hale M. D., McCafferty K., Larmie E., Newton J., Swan J. S., 1999. The influence of oak seasoning and toasting parameters n the composition and quality of wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:495-502.

Haluk J-P., Irmouli M., 1998. Les constituants polymères fixes du chêne de tonnellerie: cellulose, hémicelluloses et lignine. *J. Sci. Tech. Tonnellerie* 4:1-41.

Harborne J.B., 1989. Flavonoids. Rowe JW (ed) Natural products of woody plants. Springer, Berlin Heidelberg New York pp 533-570.

Hart J.H., 1989. The role of wood exudates and extractives in protecting wood from decay. In: Rowe JW (ed) Natural products of woody plants. Springer, Berlin Heidelberg New York pp 861- 880.

Haslam, E., 1998. Anthocyanin Copigmentation - Fruit and Floral Pigment; *Cambridge Press University*: Cambridge, UK, pp 262–297.

Herderich M.J., Smith P.A., 2005. Analysis of grape and wine tannins: Methods, applications and challenges. *Aust. J. of Grape and Wine Res.*, II: 205-214.

Hillis W.E., 1989. Historical use of extractives and exudates In: Rowe JW (ed) Natural products of woody plants. Springer, Berlin Heidelberg New York pp 1-13.

Hillmann H., Mattes J., Brockhoff A., Dunkel Meyerhof W. & Hofmann T., 2012. Sensomic analysis of taste compounds in balsamic vinegar and discovery of 5-

acetoxymethyl-2-furaldehyde as a novel sweet taste modulator. *J. Agr. and Food Chem.* 60:9974-9990.

Holdefer M., Fischer U., 1997. Ageing of fruit brandies in wooden barrels: effect of various wood types. II. *Kleinbrennerei* 49:256–258.

Hufnagel J. C., Hofmann T., 2008. Orosensory-directed identificativo of astringent mouthfeel and bitter-tasting compounds in red wine. *J. Agric. Food Chem.* 56:1376–1386.

Imamura H., 1989. Contribution of extractives to wood characteristics In: Rowe JW (ed) Natural products of woody plants. Springer, Berlin Heidelberg New York pp 843–860.

Irastorza A., 2003. Ciders producers by two types of presses and fermented in stainless steel and wooden vats. *J. Inst. Brewing* 109:342–348.

Jindra J.A. and Gallender J.F., 1987. Effect of American and French oak barrels on the phenolic composition and sensory quality of Seyval blanc wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 38:133-138.

Johnson, H., 1971. The World Atlas of Wine. 272 pp. Mitchell Beazley, London.

Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., 2005. Comparison of volatile composition of cooperage oak wood of different origins (*Quercus pyrenaica* vs. *Quercus alba* and *Quercus petraea*). *Mitteilungen Klosterneuburg* 55:31-40.

Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., 2006a. A Utilização da madeira de carvalho na enologia e o seu impacto nas características físico-químicas e sensoriais dos vinhos. *Enologia - Revista da Associação Portuguesa de Enologia* 47/48:25-38.

Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., 2006b. Effect of Oak Constituents and Oxygen on the Evolution of Malvidin-3-Glucoside and (+)-Catechin on Model Wine. *Am. J. Enol. Vitic* 57:3:377-381.

Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., 2007. Ellagitannins from portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* Willd.) used in cooperage: influence of geographical origin, coarseness of the grain and toasting level. *Holzforschung* 61:155-160.

Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., Adams A., Demyttenaere J., Verhé R., De Kimpe N., 2006c. Volatile Composition Analysis by Solid-Phase Microextraction Applied to Oak Wood Used in Cooperage (*Q. pyrenaica* and *Q. petraea*) – Effect of Botanical Species and Toasting Process. *Journal of Wood Science* 52:514-521.

Joseph E., Marché M., 1972. Contribution a l'étude du vieillissement du Cognac – identification de la scopolétine, de l'aesculétine, de l'ombelliférone, de la β -methyl-ombelliférone, de l'aesculine, et de la scopoline, hétérosides provenant du bois. *Conn. Vigne Vin* 6:273-330.

Joudes M., Michel J., Saucier C., Quideau S., Teissedre P. L., 2011. Identification amounts and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401:1531-1539.

Jurd, L. Geissman, T.A., 1956. Absorption spectra of metal complexes of flavonoid compound. *J. Org. Chem.*, 21: 1395-1401.

Kadim D. and Mannheim C.H., 1999. Kinetics of phenolics extraction during ageing of model wine solutions and white wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:33-39.

Keller R., 1987. Différentes variétés de chênes et leur répartition dans le monde. *Conn. Vigne vin* 21:191-229.

Kozlović G., Jeromel A., Maslov L., Pollnitz A., Oric S., 2010. Use of acacia barrique barrels – Influence on the quality of Malvazica from Istria Wines. *Food Chemistry* 120:698-702.

Kubota T., Hase T., 1966. Constituents of Robinia pseudoacacia. I. Constituents of the heartwood of Robinia pseudoacacia. *J. Chem. Soc. Jpn. Pure Chem. Sect.* 87(11):1201-1205.

Langcake P., 1981. *Physiology of Plant Pathology*, 18:213.

Léauté R., Mosedale J.R., Mourgues J., Puech J.-L., 1998. Barrique et vieillissement des eaux-de-vie. In: Oenologie – fondements scientifiques et technologiques. 1109-1142. Flanzy C. (ed.), *Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires*.

Liao H., Cai Y., Haslam E., 1992. Polyphenol interactions. Anthocyanins: co-pigmentation and colour changes in red wines. *J. Sci. Food Agric.*, 59: 299-305.

LNEC E31., 1995. "Terminologia de Madeiras", Lisboa.

Maçanita J.M., 2007. Efeito da adição de taninos enológicos na composição química e sensorial do vinho tinto. *Relatório do Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica*. Instituto Superior de Agronomia

Magel E.A., Drouet A., Claudot A.C., Ziegler H., 1991. Formation of heartwood substances in the stemwood of *Robinia pseudoacacia* L.I. Distribution of phenylalanine ammonium-lyase and chalcone synthase across the trunk. *Trees* 5:203-207.

Marco J., Artajona J., Larrechi M. S., Rius F. X., 1994. Relationship between geographical origin and chemical composition of Word for oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.* 45(2):192-200.

Marinos V. A., Tate M. E., Williams P. J., 1992. Lignan and phenylpropanoid glycerol glucosides in wine. *Phytochemistry* 31:4307-4312.

Markakis P., 1982. Stability of anthocyanins in foods. Anthocyanins as Food Colours. *Academic Press Inc.* London UK. p. 163-180.

Marković J. M., Petranović N. A., Baranac J. M., 2005. The copigmentation effect of sinapic acid on malvin: a spectroscopic investigation on colour enhancement. *J. Photochem. Photobiol. B.* Mar 1;78(3):223-8.

Marsal F., Sarre Ch., Dubourdieu D., Boidron J.N., 1988. Rôle de la levure dans la transformation de certains constituants volatils du bois de chêne au cours de l'élaboration en barrique des vins blancs secs. *Conn. Vigne Vin* 22(1):33-38.

Martins N., Garcia R., Da Silva M. C., Cabrita M. J., 2012. Volatile compounds from oak, cherry, chestnut and acacia chips: influence of toasting level. *Cienc. Tec. Vitiv.* 27:49-57.

Masson G., Guichard E., Fournier N., Puech J.-L., 1997. Teneurs en stereo-isomères de la β -méthyl- γ -octalactone des bois de chêne européens et américains. Application aux vins et aux eaux-de-vie. *J. Sci. Tech. Tonnellerie* 3:1-8.

Masson G., Puech J.-L., Moutounet M., 1996. Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bulletin de l'O.I.V.* 785-786, 634-657.

Matejcek, D; Mikes, O.; Klejdus, B.; Sterbova, D.; Kubán, V., 2005. Changes in contents of phenolic compounds during maturing of barrique red wines. *Food Chem.*, **90**: 791-800

Mateus A.M., Belchior A.P., 2004. Vasilhas de volumes e madeiras diferentes em envelhecimento de aguardente Lourinhã. In: Actas do 6º Simpósio de Vitivinicultura do Alentejo 2:156-163.

Mateus, N., Silva, A. M. S., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C., De Freitas, V. A. P., 2002. Structural diversity of anthocyanin- derived pigments in Port wines *J. Agric. Food Chemistry.* 50, 2110

Melo J.R., 1999. Secagem de madeiras. Teoria e prática de secagem artificial de madeiras. 382 p. Estação Florestal Nacional, Lisboa.

Miniati E., Damiani P., Mazza G., 1992. Copigmentation and self-association of anthocyanins in food model systems. *It. J. Food Sci.* 4:109-116.

Monagas M. and Bartolome B., 2009. Anthocyanins and anthocyanin-derived compounds. In M. V. Moreno-Arribas and M. C. Polo (eds), *Wine Chemistry and Biochemistry*, New York:Springer.

Monties B., 1987. Chemical composition of oak wood: phenolic compounds and their relation with physical and chemical properties related to quality of wines and spirits. *Con. Vigne Vin* 21:39-60.

Mosedale J.R., Puech J.-L., Feuillat F., 1999. The influence of wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. *International Symposium on Oak in Winemaking / Am. J. Enol. Vitic.* 50(4):503-512.

Moutounet, M.; Puech, J. L.; Keller, R.; euillat, F. (1999). Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en oenologie: le phénomène de duramisation de ses consequences. *Rev. Fr. Oenol.*, 174: 12-17.

Nave F., Brás N. F., Cruz L., Teixeira N., Mateus N., Ramos M.J., Di Meo F., Trouillas P., Dangles O., De Freitas V., 2012. Influence of a flavan-3-ol substituent on the affinity of anthocyanins (pigments) toward vinylcatechin dimers and proanthocyanidins (copigments). *J. Phys. Chem. B*, 116, 14089-14099.

Noble A.C., 1999. Why do wines taste bitter and feel astringent? *Chemistry of Wine Flavour*. Eds A.L. Waterhouse and S.E. Ebeler, ACS Symposium Series 714 (Am. Chem. Soc.: Washington DC), pp. 156– 165.

Nobre da Veiga J.C., 1954. Tanoaria e vasilhame. 259 p. Colecção A Terra e o Homem, 28, Livraria Sá da Costa, Lisboa

Nobuchi T., Sato T., Iwata R., Harada H., 1984. Season of heartwood formation and the related cytological structure of ray parenchyma cells in *Robiniapseudoacacia* L. *Mokuzai Gakkaishi* 30:628-636.

Nonier M.F., Vivas N., De Gaulejac N.V., Absalon C., Vitry C., Fouquet E., 2005. Global fractionation of oak heartwood extractable polymers (lignins, polysaccharides and ellagitannins) by selective precipitations. *J. Sci. Food Agric.*, 85:343-353.

O.I.V., 1990. Récueil des méthodes internationales d'analyse des vins des moûts. *Office International de la Vigne et Du Vin*, Paris.

O.I.V., 2010. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts. **1**: 89-92.

Ortega-Heras M., González-Huerta C., Herrera P., González-Sanjosé M.L., 2004. Changes in wine volatile compounds of varietal wines during ageing in wood barrels. *Analytica Chimica Acta* 513:341-350.

Ortega-Heras M., Pérez-Magariño S., Cano-Mozo E., González-San José M.L., 2010. Differences in the phenolic composition and sensory profile between red wines aged in oak barrel and wines aged with oak chips. *Food Science and Technology* 43:1533-1541.

Paiva J., 2001. A Quercus e o Quercus. Floresta e ambiente, 53: 13-14.

Pérez-Coello M.S., Díaz-Maroto M.C., 2009. *Wine Chemistry and Biochemistry*. Cap 8C:295-311.

Pérez-Coello M.S., González-Viñas M.A., Garcís-Romero E., Cabezudo M.D., Sanz J., 2000. Chemical and sensory changes in white wines fermented in the presence of oak wood chips. *Int J. Food Sci. Technol.* 35:23-32.

Pérez-Coello M.S., Sanz J., Cabezudo M.D., 1997. Analysis of volatile components of oak wood by solvent extraction and direct thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 778:427–437.

Pérez-Coello M.S., Sanz J., Cabezudo M.D., 1998. Gas chromatographic- mass spectrometric analysis of volatile compounds in oak wood used for ageing of wines and spirits. *Chromatographia* 47:427–432.

Perez-Coello, M. S., Sanz, J., & Cabezudo, M. D., 1999. Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. *Am. J. Enol. and Vitic.* 50, 162–165.

Perez-Magariño S., Gonzalez-San Jose M. L., 2004. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. *J. Agric. and Food Chem.* 52(5):1181–1189.

Pérez-Magariño S., Ortega-Heras M., Cano-Mozo E., González- Sanjosé M. L., 2009. The influence of oak wood chips, micro-oxygenation treatment, and grape variety on colour, and anthocyanin and phenolic composition of red wines. *J. Food Compos. Anal.* 22:204–211.

Pérez-Prieto L.J., López-Roca J.M., Gómez-Plaza E., 2003. Differences in major volatile compounds of red wines according to storage length and storage conditions. *Journal of Food Composition and Analysis* 16:697-705.

Pérez-Prieto L.J., López-Roca J.M., Martínez-Cutillas A., Pardo M.F., Gómez-Plaza E., 2002. Maturing wines in oak barrels. Effects of oak origin, volume and age of the barrel on the wine volatile composition. *J. Agric. Food Chem.* 50:3272-3676.

Perrone, G., Nicoletti, I., Pascale, M., De Rossi, A., De Girolamo, A., & Visconti, A., 2007. Positive correlation between high levels of ochratoxin A and resveratrol-related compounds in red wines. *J. Agric. Food Chem.*, 55, 6807–6812.

Pizarro C., Esteban-Díez I., Rodríguez-Tecedor S., González-Sáiz J. M., 2013. A sensory approach for the monitoring of accelerated red wine aging processes using multi-block methods. *Food Quality and Preference* 28:519-530.

Pontallier P., Salagoït-Auguste M.-H., Ribéreau-Gayon P., 1982. Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en fûts. *Conn. Vigne Vin* 16(1):45-61.

Psarra C., Gortzi O., Makris S. P., 2015. Kinetics of polyphenol extraction from wood chips in wine model solutions: effect of chip amount and botanical species. *J. Inst. Brew.* 121:207-212.

Puech J. L., 1987. Extraction of phenolic compounds from oak wood in model solutions and evolution of aromatic aldehydes in wines aged in oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.* 38(3):236-238.

Puech J.-L., Feuillat F., Mosedale J.R., 1999. The tannins of oak heartwood: Structure, properties, and their influence on wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:469-477.

Puech J.-L., Feuillat F., Mosedale J.R., Puech C., 1996. Extraction of ellagitannins from oak wood of model casks. *Vitis* 35:211–214.

Puech J.L., Mourgoues J., Mosedale J.R., Léauté R., 1998. Barrique et vieillissement des eaux-de-vie. Oenologie. Fondements scientifiques et technologiques. Collection sciences et techniques agroalimentaire cap. 22.:1110-1142 Flanzy C. (Ed.), Lavoisier Tec & Doc, Paris.

Putman L.J., Laks P.E., Pruner M.S., 1989. Chemical constituents of black locust bark and their biocidal activity. *Holzforschung* 43:219- 224.

Ribéreau-Gayon P., 1968. Les composés phénoliques des végétaux. 254 p. Dunod, Paris.

Ribéreau-Gayon P., 1970. La dosage des composés phénoliques totaux des vins rouges. *Chimie Analytique*, 52: 627-631.

Ribereau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud-Funel A., 1998. Handbook of enology. I: The microbiology of wine and vinification, 410-419. Wiley, New York

Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A., Dubourdieu D., 2000. *Hand Book of Enology - The Chemistry of Wine, Stabilization and Treatments* (Vol. 2). West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd.

Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. & Lonvaud, A., 2003. Tratado de Enología: 2. *Química del vino. Estabilización y tratamientos*. Hemisferio Sur Ed., Buenos Aires.

Ribéreau-Gayon, P., Peynaud, E., Sudraud, P., 1972. *Traité d'oenologie. Science et Techniques du vin*. Tome 1. Dunod, Paris, pp 671.

Ricardo da Silva J. M., Rosec J.Ph., Bourzeix M., Mourgues J., Moutounet M., 1992. Dimer and trimer procyanidins in Carignan and Mourvèdre grapes and red wines. *Vitis*, 31:55-63.

Ricardo da Silva, J.M., 1995. Estrutura e composição das procianidinas da uva e do vinho. Efeitos potenciais na saúde. Actas 3º Simpósio de vitivinicultura do Alentejo. Évora, Portugal vol 2: 343-355.

Ricardo-da-Silva J.M., Sousa I., Laureano O., 2003. Factores que condicionantes dos processos de vinificação e conservação na cor de vinhos portugueses. *X Congresso Brasileiro de Viticultura e Enologia*. pp: 69-85.

Rivas-Gonzalo, J., Alcalde-Eon, C., Santos-Buelga, C., Escribano-Bailón, M. T., 2005. Behaviour and characterisation of the colour during red wine making and maturation. *Analytica Chimica Acta*.

Romeyer F.M., Macheix J. J., Sapis J. C., 1986. Changes and importance of oligomeric procyanidins during maturation of grape seeds. *Phytochemistry* 25:219-221.

Roux D.G. and Paulus E., 1962. Condensed tannins. 13. Interrelationships of flavonoid components from the heartwood of *Robiniapseudoacacia*. *Biochem. J.* 82:324- 330.

Salagoity-Auguste M. H., Tricard C., Marsal F., Sudraud P., 1986. Preliminary investigation for the differentiation of enological tannins according to botanical origin: determination of gallic acid and its derivatives. *Am. J. Enol. Vitic.* 37:301–307.

Santos R., 2011. Estágio de um vinho tinto em barricas de madeira com diferentes tostas, provenientes da mesma tanoaria: efeitos na composição química e análise sensorial. *Tese de Mestrado*, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa.

Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., Fernández de Simón B., Hernández T., et al., 2010a. Phenolic compounds in cherry (*Prunus Avium*) heartwood with a view to their use in cooperage. *J. Agric. and Food Chem.* 58:4907-4914.

Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., Fernández de Simón B., Hernández T., et al., 2010b. Phenolic compounds in chestnut (*Castanea sativa* Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage. *J. Agric. and Food Chem* 56:9631-9640.

Sanz M., Fernández de Simón B., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., 2012a. LC-DAD/ESI-MS/MS study of phenolic compounds in ash (*Fraxinus excelsior* L. and *F. americana* L.) heartwood. Effect of toasting intensity at cooperage. *Journal of Mass Spectrometry* 47:905-918.

Sanz M., Fernández de Simón B., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., et al., 2012c. Polyphenolic profile as a useful tool to identify the wood used in wine ageing. *Analytica Chimica Acta* 732:33-45.

Sanz M., Fernández de Simón B., Esteruelas E., Muñoz A.M., Cadahía E., 2011. Effect of toasting intensity at cooperage on phenolic compounds in acacia (*Robinia pseudoacacia*) heartwood. *J. Agric. and Food Chem* 59:3135-3145.

Sanz M., Fernández de Simón B., Esteruelas E., Muñoz A.M., Cadahía E., 2012b. Polyphenols in red wine aged in acacia (*Robinia pseudoacacia*) and oak (*Quercus petraea*) wood barrels. *Analytica Chimica Acta* 732:83-90.

- Sanz M., Fernández de Símon B., Estreruelas E., Muñoz Á. M., Cadahía E., Hernández T., Estrella I., Pinto E., 2001.** Effect of Toasting Intensity at Cooperage on Phenolic Compounds in Acacia (*Robinia Pseudoacacia*) Heartwood. *J. Agric. Food Chem.* 59:3135-3145.
- Saucier C., Jourdes M., Glories Y., Quideau S., 2006.** Extraction, detection and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. *J. Agric. Food Chem.* 54:7349–7354.
- Sauvageot F., Feuillat F., 1999.** The influence of oak wood (*Quercus robur* L., *Q. petraea* Liebl.) on the flavor of burgundy Pinot noir. An examination of variation among individual trees. *Am. J. Enol. Vitic.* 50(4):447-455.
- Sefton M.A., Francis I.L., Pocock K.F., Williams P.J., 1993.** The influence of natural seasoning on the concentrations of eugenol, vanillin, and *cis*- and *trans*- β -methyl- γ -octalactone extracted from French and American oakwood. *Sci. Aliments* 13:629-643.
- Seikel M.K., Hostettler F.D., Niemann G.J., 1971.** Phenolics of *Quercus rubra* wood. *Phytochemistry* 10:2249-2251.
- Shain L., 1977.** The effect of extractives from black locust heartwood on *Fomus rimosus* and other decay fungi. *Proc. Am. Phytopath. Soc.* 3:216 (Abstract)
- Singleton V. L. and Noble A. C., 1976.** Wine flavor and phenolic substances. In Am. Chem. Soc. Symposium Ser. No. 26. Phenolic, Sulfur and Nitrogen Compounds in Food Flavours. G. Charalambous and I. Katz (Eds.). Am. Chem. Soc. Washington, DC.
- Singleton V. L., 1995.** Maturation of wines and spirits: Comparisons, facts and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.* 46:98-115.
- Singleton V.L., Draper D.E., 1961.** Woods chips and wine treatment; the nature of aqueous alcohol extracts. *Am. J. Enol. Vitic.* 12:152-158.
- Singleton V.L., Sullivan A.R., Kramer C., 1971.** An analysis of wine to indicate aging in wood or treatment with wood chips or tannic acid. *Am. J. Enol. Vitic.*, 22:161-166.
- Smith A.L., Campbell C.L., Walker D.B., Hanover J.W., 1989.** Extracts from black locust as wood preservatives: extraction of decay resistance from black locust heartwood. *Holzforschung* 43:293-296.

Somers T. C. and Evans M. E., 1986. Wine quality: correlatons with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. *J. Sci. Food Agric.* 25:1369-1379.

Somers T. C., 1971. The polymeric nature of wines pigments. *Phytochemistry*, 10: 2175-2186.

Somers T.C. e Evans M.E., 1977. "Spectral evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, "chemical age". *J. Sci. Food Agric.*, 28: 279-287.

Souquet J.M., Cheynier V., Moutounet M., 2000. Les proanthocyanidines du raisin. *Bulletin de l'O.I.V.* 835-836:601-609.

Soyez J.M., 1991. Les ébénistes du vin. 110 pp. Editions de la Presqu'île, Lormont

Spillman P.J., Pollnitz A.P., Liacopoulos D., Pardon K.H., Sefton M.A., 1998. Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol and their ethyl ethers in barreled wines. *J. Agric. Food Chem.* 46:657–663.

Spillman, P. J., Pollnitz, A. P., Liacopoulis, D., Skouroumounis, G. K., and Sefton, M. A., 1997. Accumulation of vanillin during barrel- aging of white, red, and model wines. *J. Agr. Food Chem.* 45:2584–2589.

Stark T., Wollmann N., Wenler K., Losch S., Glasbania A., Hofmann T., 2010. Matrix calibrated LC-MS/MS quantitation and sensory evaluation of oak ellagitannins and their transformation products in red wines. *J. Agric. Food Chem.* 58:6360-6369.

Sudraud P., 1958. Interpretation des courbes d'absorption des vin rouges. *Annalles Technologie Agricole*, 7: 67-73.

Teissedre P. L., Waterhouse A. L., Walzem R. L., German J. B., Frankel E. N., Ebeler S. E., Clifford A. J., 1996. Composés phénoliques du raisin et du vin et santé. *Bull. de O.I.V.* 781-782:252-277.

Teixeira N., Cruz L., Brás N. F., Mateus N., Ramos M. J., De Freitas V., 2013. Structural features of copigmentation of oenin with different polyphenol copigments. *J. Agric. and Food Chem.* 61, 6942-6948.

Timberlake, C. F., Bridle, P., 1976. Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines. *American Journal of Enol. and Vitic.* 27, 97–105

Torija M.J., Mateo E., Vegas C. A., Jara C., González A., Polet M., 2009. Effect of wood type and thickness on acetification kinetics in traditional vinegar production. *International Journal of Wine Research* 1:155-160.

Verdier B., Blateyron L., Granès D., 2007. Aparas e blocos de Madeira: Como utilizar? *Enovitis* 10:38-42.

Vidal S., Francis I.L., Guyot S., Marnet N., Kwiatkowski M., Gawel R., Cheynier V., Waters E.J., 2003. The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83:564–573.

Vivar-Quintana, A. M., Santos-Buelga, C., Francia-Aricha, E., Rivas-Gonzalo, J. C., 1999. Formation of anthocyanin derivated pigments in experimental red wines. *Food Sci. Tec. Int.* 5, 347-352.

Vivas N., 2000. Apports recentes à la connaissance du chêne de tonnellerie et à l'élevage des vins rouges en barriques. *Bulletin de l'O.I.V.* 827-828:79-108.

Vivas N., 2002. Manuel de tonnellerie – à l'usage des utilisateurs de fûtaille. Éditions Féret, Bordeaux, France, 207 pp.

Vivas N., Glories Y., 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. J. Enol. Vitic.* 47:103-107.

Vivas N., Glories Y., Bourgeois Guy e Vitry, Christiane, 1996. The heartwood ellagitannins of different oak (*Quercus* sp.) and chestnut species (*Castanea sativa* mill.). Quantity analysis of red wines aging in barrels. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 2:51-71.

Vivas N., Glories Y., François J., 1991. Mise au point sur: l'élevage des vins rouges en fûts de chêne. *Revue des OEnologues* 62:17-21.

Vivas, N., Glories, Y., 1993. Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barriques des vins rouges: Aspects technologiques. *Rev. Fr. Oenol.* 33:33–38

Weeks S., Sefton M.A., 1999. Analysis of oak derived wine flavours. *Wine industry Journal* 14:42-43.

Young O.A., Kaushal M., Robertson J.D., Burns H., Nunns S.J., 2010. Use of Species Other than Oak to Flavor Wine: An Exploratory Survey. *Journal of Food Science* 18(9):S490.

Zoecklein, B. W., Fugelsang, K. C., Gump, B. H., Nury, F. S., 1995. Wine analysis and production. *Chapman & Hall*. New York, N.Y.

Zoecklein, B., Gump, B., & Nury, F., 2001. *Análisis y producción de vino*. Editorial Acribia, Zaragoza, España. pp.613.

II. Objectivos do trabalho

As diferenças químicas entre as espécies de madeiras de carvalho mais utilizadas para o envelhecimento de vinhos bem como o seu efeito na qualidade dos vinhos foi colocada em evidência em estudos anteriores. A necessidade do estudo da influência de novas madeiras como a de Carvalho Português, Acácia e Cerejeira, no envelhecimento de um vinho feito a partir de castas portuguesas, surgiu da crescente procura de madeira que não a de Carvalho para o fabrico de barricos aliado à rápida extensão de sistemas alternativos de envelhecimento de vinho.

Assim, este trabalho pretende contribuir para o estudo do efeito do envelhecimento com aparas de madeira de Carvalho Português (*Quercus pyrenaica* Willd.), Carvalho Francês (*Quercus petraea* L.), Acácia (*Robinia pseudoacacia*) e Cerejeira (*Prunus Avium*) e ainda do uso de pó de madeira de Cerejeira (*Prunus Avium*) na evolução da composição fenólica e nas propriedades sensoriais de um vinho tinto elaborado a partir das castas portuguesas Touriga Nacional e Tinta Roriz, ao longo de 90 dias.

III. Impact of the utilization of alternative wood products of less conventional species (cherry and acacia) on the phenolic composition and sensory profile evolution of a red wine*

Abstract

The aim of this study was to evaluate the time-dependent changes, during 90 aging days, in the phenolic and sensory properties of a red wine matured in contact with Portuguese (*Quercus pyrenaica* Willd.) and French (*Quercus petraea* L.) oak, Acacia (*Robina pseudoacacia*) and Cherry (*Prunus Avium*) wood chips and a Cherry (*Prunus avium*) wood powder. The phenolic parameters evaluated were the following: color intensity and hue, total and colored anthocyanins, degree of ionization of anthocyanins, total phenols, non flavonoid phenols and flavonoid phenols, total and polymeric pigments, degree of polymerization of pigments and tanning power. The sensory analysis was also evaluated for all wines after 90 days. The results allowed to ascertain that the values of the parameters color hue, total anthocyanins, total phenols, non flavonoid phenols, degree of ionization of anthocyanin and total pigments did not show significant differences throughout time. There were significant differences between all wines aged in contact with different species and between this wines and the initial wine (t0) in the parameters color intensity, colored anthocyanins, flavonoid phenols, polymeric pigments, degree of polymerization of pigments and tanning power. Concerning the sensory analysis, the use of French and Acacia wood chips and Cherry wood powder were the ones with the higher punctuation on the global appreciation test.

* Article in preparation for submission to the J. Int. Sci. Vigne Vin magazine

1. Introduction

The use of wood during the processes of fermentation and/or aging of wines is an ancient and common practice in most of the world's wine producing regions, as part of producing high quality wines. The main objectives of this practice are to enrich the wine with substances released by the wood, promote reactions due to contact with air diffused through pores in the wood and develop certain interactive chemical reactions that take place slowly in wines (Chatonnet *et al.*, 1990; Ribéreau-Gayón *et al.*, 2003) that improve wine's quality and organoleptic characteristics (Dubois, 1989; Moutounet *et al.*, 1999; Escalona *et al.*, 2002).

During maturation of red wine in contact with wood, several changes occur, as many types of compounds are transferred from the wood to the wine. Polyphenolic compounds from wood are implied in the co-pigmentation processes, and have a vital contribution to the astringency in matured wines (Joudes *et al.*, 2011). Hydrolysable tannins (gallotannins and ellagitannins), the main polyphenols released from wood, confer astringency and structure and color stabilization to the wine (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1998; Puech *et al.*, 1999). During the aging process, anthocyanins undergo a series of processes, which increase the polymeric pigments content and consequently decrease monomeric anthocyanins (Ribéreau-Gayón *et al.*, 2003), thus contributing to an increase in the color tonality and intensity, along with color stability (Pérez-Magariño *et al.*, 2004). From a sensory point of view, among the most important compounds released from the wood are the oak lactones *cis*- β -methyl- γ -octalactone (coconut, woody and vegetal notes) and *trans*- β -methyl- γ -octalactone (herbaceous, woody notes) (Chatonnet *et al.*, 1990, 1992), guaiacol and 4-methylguaiacol (smoky note) and eugenol (clove, spicy note) and vanillin (vanilla notes) (Weeks and Sefton, 1999). Other compounds that can be of sensory importance are the furfuryl compounds furfural and 5-methylfurfural (caramel and almond notes) (Chatonnet *et al.* 1989).

Traditionally, there are three species of wood used in barrel making: *Quercus petraea* Liebl. and *Quercus robur* L., the most common species in French forests and the American oak *Quercus alba* L. (Masson *et al.*, 1996; Chatonnet and Dubourdieu, 1998a; Jordão *et al.*, 2005a, 2007; Cadahía *et al.*, 2009; Alañón *et al.*, 2011; Cabrita *et al.*, 2011). In recent years, heartwood from alternative species are being considered as possible sources of wood for the production of wine such as Acacia (*Robinia pseudoacacia*) and Cherry (*Prunus avium*) (De Rosso *et al.*, 2009a; Fernández de Simón, *et al.* 2009; Sanz *et al.*, 2010a, 2010b, Alañón *et al.*, 2011; Sanz *et al.*, 2011; Chinnici *et al.*, 2011; Sanz *et al.*, 2012b, 2012c; Gortzi *et al.*, 2013).

Acacia, in general, is characterized by a low content of extractable tannins and polyphenols (Citron, 2005; De Rosso *et al.*, 2009a). Its main extractive compounds are flavonoids (Smith *et al.*, 1989; Sanz *et al.*, 2012b). Its levels of phenolic acids are very different to those of oak: very little gallic and elagic acid and high levels of syringic acid (Sanz *et al.*, 2011). It has a low content in non flavanoid compounds, especially eugenol (De Rosso *et al.*, 2009a) and high content in hydrocinnamic acids (Sanz *et al.*, 2011), gallic aldehydes and furfural (Fernández de Simón *et al.*, 2009; Sanz *et al.*, 2012b). Acacia has significant high concentrations of aromatic aldehydes, particularly vanillin, syringaldehyde and dihydroxybenzaldehyde, but not eugenol (De Rosso *et al.*, 2009a).

Cherry wood has been characterized by high concentrations of flavonoid compounds such as (+)-catechin, naringerin, isosakuranetin, aromadendrin, (+)-taxifolin, *p*-anisaldehyde and benzyl salicylate (Fernández de Simón *et al.*, 2009, 2014a; Sanz *et al.*, 2010a, 2010b, 2012c). When compared with oak wood, this wood has also high concentrations of some volatile compounds such as methyl syringate and benzoic acid, and low levels of phenyl aldehydes and phenyl ketones, except vanillin and syringaldehyde (Sanz *et al.*, 2010a, 2012c). Seasoned cherry wood is characterized by its richness in condensed tannins, exclusively of the procyanidin type, very low levels of hydrolysable tannins, eugenol (De Rosso *et al.*, 2009a) and furfural (Fernández de Simón *et al.*, 2009) and presence of protocatechuic acid, coumaric acid and 3,4,5-trimethoxyphenol (Sanz *et al.*, 2010a, 2012c).

The increasing demand for wood for barrel-making in addition to the rapid extension of alternative aging system, have led to looking into the possibility of utilizing woods such as Acacia and Cherry. As there is few available data on the subject of the role of these woods in wine phenolic composition evolution and sensorial properties, this work intends to show the effect of this woods in comparison of the traditional oakwood trees, by evaluating the time-dependent changes in the phenolic composition and sensory properties in one red wine made from Touriga Nacional and Tinta Roriz varieties, matured in contact with Portuguese (*Quercus pyrenaica* Willd.) and French (*Quercus petraea* L.) oak, Acacia (*Robina pseudoacacia*) and Cherry (*Prunus Avium*) wood chips and a Cherry (*Prunus avium*) wood dust. All parameters studied in wines aged with the different woods were compared with the values quantified in the standard wine, which was aged without wood chips or powder.

2. Materials and Methods

2.1 Wine and Wood materials

The wine used in this experiment was a blended red wine made from two Portuguese *Vitis Vinifera* cv red grape varieties (Tinta Roriz, 80% and Touriga Nacional, 20%), vinified in the vintage of 2013 by Quinta da Passarela Winery located in Dão region, following the classical vinification protocol. Maceration lasted 6 days, during which proanthocyanidic oenological tannins were added (10g/hL). The general physico-chemical characteristics were: alcohol content 13,8 % (v/v); total acidity 5,59 g/L (expressed in tartaric acid); volatile acidity 0,46 g/L (expressed in acetic acid); pH 3,76; free SO₂ 29 mg/L; total SO₂ 54 mg/L and malolactic fermentation completed.

The wood materials used were: Acacia (*Acacia pseudorobinia*), Cherry (*Prunus Avium*), Portuguese (*Quercus pyrenaica*) and French (*Quercus petraea*) oak with medium toasting (20 min at 160-170 °C) and a particle size of 8 mm. For cherry wood, a powder was also used (particle size of 2 mm).

2.2 Experimental conditions

A total of 6 assays were made in this study, using 10 L of red wine in each assay: red wine + 3g/L of wood chips/powder for all woods and a control wine (without wood). Every analysis were made in triplicate.

Wine samples were aged at cellar temperature (15°C - 18°C) for a period of 90 days, and stirred every 30 days, with minimum contact with oxygen. The wines were stored in 10 L glass carboys. A sample of each wine was collected after 30, 60 and 90 days for analysis. The first analysis (at 30 days) were performed 6 months after the wine was vinified, in March 2014.

2.3 Chemical analysis

The wine used in our study was analyzed for pH, total and volatile acidity, alcohol level and total and free SO₂ content using the analytical methods recommended by the OIV (1990).

During wine aging, polymeric pigments, total pigments, total anthocyanins, degree of ionization of anthocyanins, colored anthocyanins and degree of polymerization of pigments determinations were analyzed as described by Somers and Evans (1977). Polymeric pigments were analyzed following the methodology described by Somers (1971). For color hue, the method described by Sudraud (1958) was used. Color intensity was analyzed using

the analytical method described by OIV (1990). The total phenolic compounds of wines was determined through the Total Polyphenol Index, according to the Ribéreau-Gayon (1970) method. For non-flavonoid phenols, a method described by Singleton et al. (1971) was used.

Finally, the tanning power stands for the expression of the tannicity of a wine, i.e., the capacity that some phenolic compounds have, namely tannins, to interact with proteins, which will influence the more or less astringent character of the wine in the taste. This parameter was analyzed as described by De Freitas and Mateus (2001).

2.4 Sensory Analysis

The sensory evaluation of the collected wine samples was carried out by a panel composed by eleven experts judges trained in quantitative sensory descriptive analysis of wines. The sensory analysis was performed at 18-20°C in a sensory analysis room with individual cabins for each expert. In the session about 30 mL samples were presented labeled in a three digit random code corresponding to the treatment and sample ID. All evaluated wine samples were served in random order to each judge.

The wines were evaluated using different descriptors for color (red and brown), aroma (fruited, floral, vanilla, boisé, toasted, fumé, spicy, coconut, coffee, tobacco, sawdust and equilibrium), taste (body, bitterness, astringency, persistence and equilibrium) and global appreciation. The experts scored each sensory attribute on a 1 to 5 point scale (1='absence'; 2='little intensity'; 3='moderate intensity'; 4='intense'; 5='high intensity') for each characteristic according to their sensory knowledge, training and experience.

2.5 Statistical Analysis

In order to study the influence of three different wood chips series in the sensorial evolution as well as in all the chemical analysis, an analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA) was performed using Statistix Version 9.0.

Results were displayed as mean values of three simultaneous assays in all methods. Statistical significance (at $p < 0,05$) of the differences between mean values was assessed by Turkey's test.

3. Results and discussion

3.1 Evolution of phenolic parameters

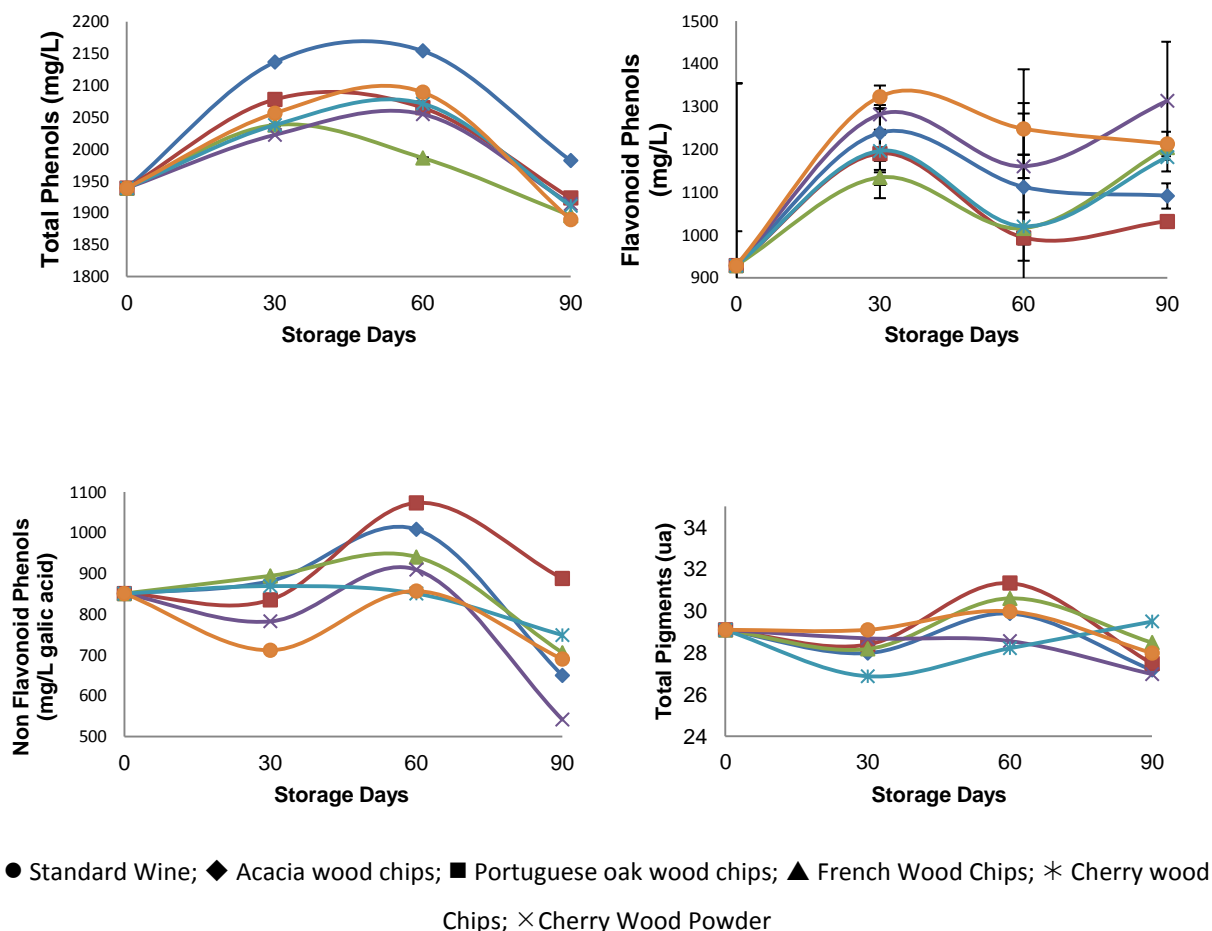


Figure 13 – Changes in concentrations of total phenols, flavonoid phenols, non-flavonoid phenols and total pigments during the storage process of a red wine in contact with different woods.

Figure 13 depicts the evolution of total phenols, flavonoid phenols, non flavonoid phenols and total pigments parameters for all wines studied. The standard deviation is only shown for the parameters which showed significantly differences between all wines at 90 storage days or between them and the initial wine (t_0), in the analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA), which can be seen in Table 3. The results showed that between all wines, there were no appreciable quantitative differences for these parameters. For the total phenols, the wine aged in contact with acacia chips had a slightly increase of the values regarding to the other wines, although it wasn't a significantly statistic difference. Although there is an oscillation between the 30 and 60 storage days, in general, for all wines, the total phenols content remained nearly constant during the 90 days of storage studied. Even though this evolution could be explained due to a complex equilibrium between phenolic

substances extracted from wood and coloring material precipitated in red wine during storage time, the kinetics of polyphenol extraction don't seem to follow a linear increase or decrease (Karvela *et al.*, 2008). Regarding flavonoid phenols, there were an oscillation during the 90 storage day, being that the wine aged in contact with cherry wood powder had an increase of the values in comparison to the other wines. Although the effect on the wine resulted from all different wood ageing processes were not evident on non flavonoids phenols, as it did not show significant differences between all samples, the amount of this parameter were high. This wine resulted from a vinification which had a long period of maceration, allowing the phenolic acids to be transferred also from the pulp, as well as from the skins, which may have contributed for the high amount of non flavonoid phenols in this wine. Between all wines studied, there were no appreciable quantitative differences in total pigments, which can indicate that there is a bigger stabilization of wine color due to a lack of decrease in the total pigments and an increase is polymeric pigments.

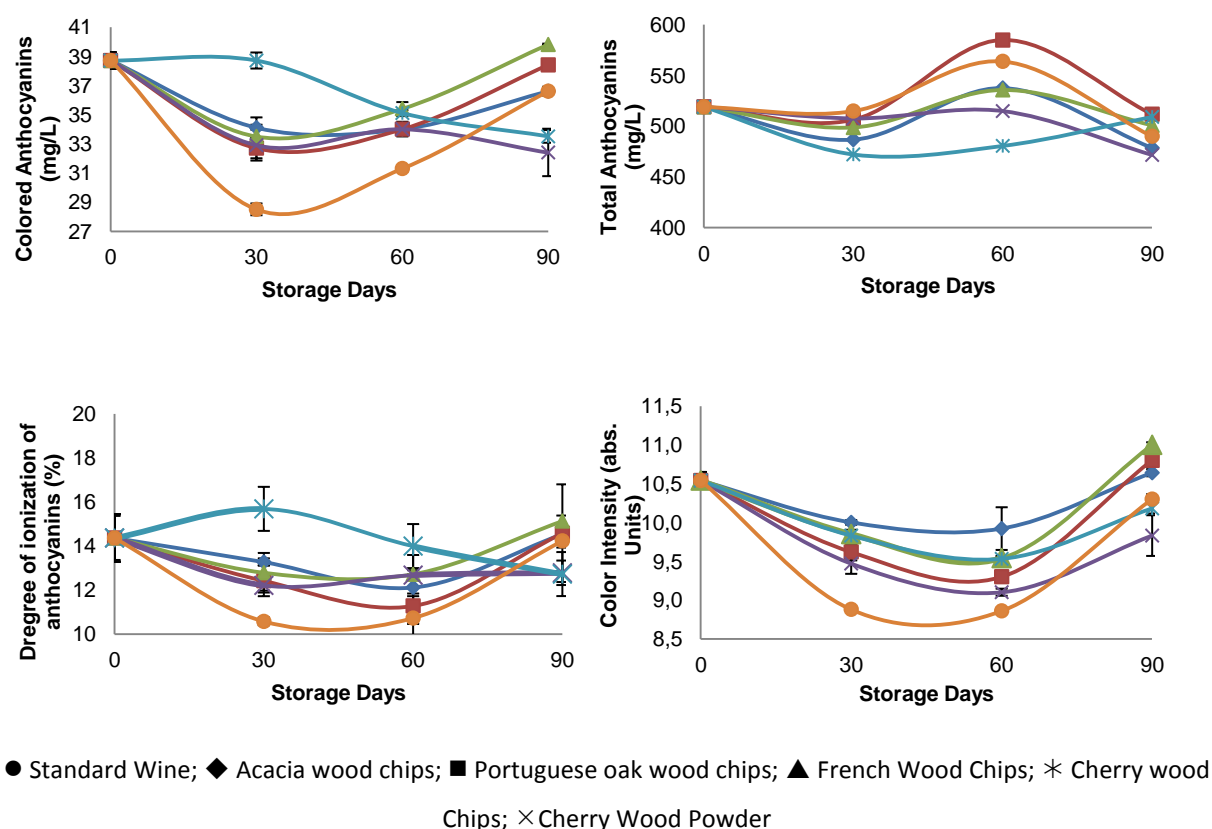


Figure 14 – Changes in concentrations of total anthocyanins, colored anthocyanins, degree of ionization of anthocyanins and color intensity during the storage process of a red wine in contact with different woods.

Figure 14 shows the evolution throughout the 90 storage day period for the colored anthocyanins, total anthocyanins, degree of ionization of anthocyanins and color intensity

parameters. The amount of total anthocyanins throughout the 90 days experiment showed an oscillation, but at the end of the 90 storage days it did not show significant differences. The effect on colored anthocyanins of the different wood species used on the wine was evident, being that the most significantly decrease occurred in the wines aged in contact with cherry wood chips and powder. The degree of ionization of anthocyanins and color intensity also oscillated during the experiment and showed significant statistic differences: in the case of color intensity there were significant differences between all the wines aged in contact with different woods and between them and the initial wine at t0. For the degree of polymerization, there was a significant difference between all different wines at 90 storage days and the initial wine at t0.

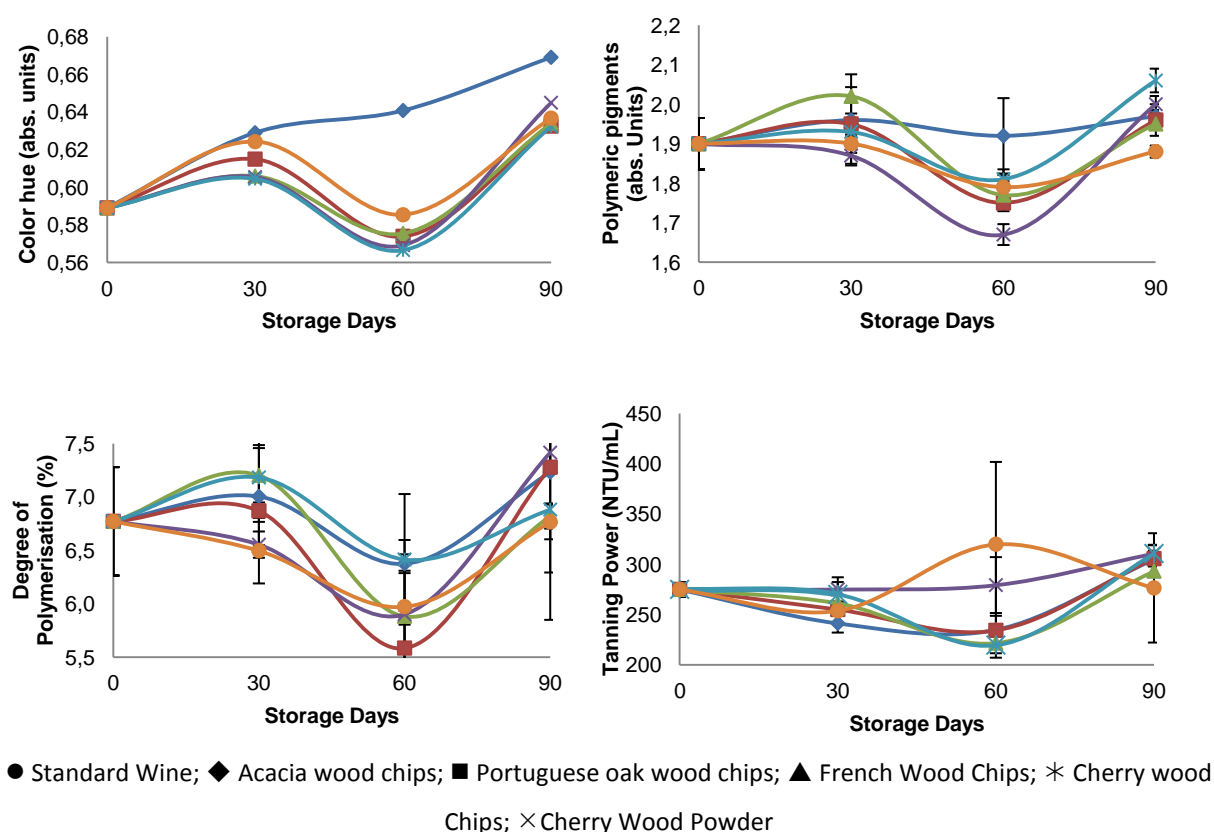


Figure 15 – Changes in concentrations of color hue, polymeric pigments, degree of polymerization and tanning power during the storage process of a red wine in contact with different woods.

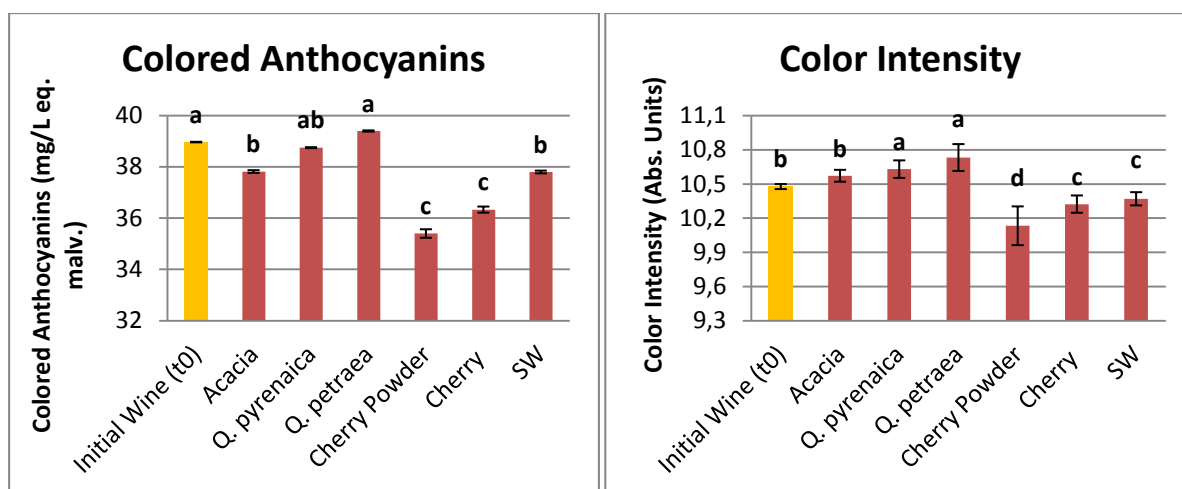
Figure 15 shows the evolution throughout the 90 storage day period for the color hue, polymeric pigments, degree of polymerization and tanning power parameters. Polymeric pigments results showed that all wines aged in contact with different woods had values not significantly different from the initial wine at t0, except the wine aged in contact with cherry wood chips, which had the highest value. Regarding color hue, a parameter which allows us to characterize color, this parameter did not show significant differences between all wines,

meaning the wine did not evolved for a predominant yellow color over a red color, which is in accordance with sensorial analysis of color. The degree of polymerization parameter and the tanning power parameters of the initial wine at t0 were significantly different for all wines at 90 storage days, showing that these two parameters increased from the initial wine at t0 to the end of 90 storage days for all wines studied.

Table 3 - Evolution of all parameters in red wine aged in contact with different wood species (3g/L), initial (t0) and standard wine at 90 storage days

	Initial Wine (t0)	<i>R. pseudoacacia</i> Wood Chips	<i>Q. pyrenaica</i> Wood Chips	<i>Q. petraea</i> Wood Chips	<i>P. avium</i> Wood Powder	<i>P. avium</i> Wood Chips	Standard Wine (90 storage days)
	Mean ± Standard Error						
Total Anthocynins (mg/L) ^b	518.99 ± 28.920 a	498.74 ± 12.705 a	515.35 ± 25.109 a	509.85 ± 10.048 a	495.27 ± 13.894 a	514.02 ± 21.212 a	504.51 ± 11.522 a
Colored Anthocyanins (mg/L) ^b	38.967 ± 0.011 a	37.817 ± 0.054 b	38,750 ± 0.019 ab	39.400 ± 0.024 a	35.400 ± 0.166 c	36.333 ± 0.119 c	37.800 ± 0.054 b
Total Phenols (mg/L) ^c	1981.3 ± 15.91 a	1981 ± 21.055 a	1951 ± 25.260 a	1942.3 ± 27.391 a	1950.2 ± 25.784 a	1950.7 ± 25.543 a	1939.3 ± 28.395 a
Non Flavonoid Phenols (mg/L) ^c	1053.6 ± 106.243 a	885.21 ± 153.706 a	971.73 ± 135.724 a	876.5 ± 152.930 a	829.59 ± 167.434 a	896.02 ± 148.681 a	869.24 ± 154.481 a
Flavonoid Phenols (mg/L) ^c	928.5 ± 84.418 b	1009.9 ± 116.177 a	980.0 ± 112.455 a	1066.5 ± 126.297 a	1121.1 ± 144.233 a	1055.2 ± 124.093 a	1070.6 ± 127.318 a
Color hue (abs. Units)	0.6420 ± 0,009 a	0.6541 ± 0.013a	0.6369 ± 0.012 a	0.6369 ± 0.012 a	0.6443 ± 0.012 a	0.6375 ± 0.012 a	0.6386 ± 0.012 a
Color Intensity (abs. Units)	10.477 ± 0.022 b	10.572 ± 0.052 b	10.630 ± 0.077 a	10.732 ± 0.118 a	10.133 ± 0.170 d	10.323 ± 0.076 c	10.370 ± 0.058 c
Degree of ionization of anthocyanins (%)	14.000 ± 0.624 a	14.000 ± 0.100 a	14.333 ± 1.280 a	14.667 ± 0.143 a	12.333 ± 0.321 a	12.333 ± 0.997 a	13.667 ± 0.175 a
Total Pigments (abs. Units)	27.203 ± 0.031 a	27.203 ± 0.056 a	28.028 ± 1.233a	27.741 ± 0.269 a	27.051 ± 0.096 a	28.044 ± 1.021 a	27.422 ± 0.203 a
Polymeric pigments (abs. Units)	1.9033 ± 0.013 b	1.9350 ± 0.022 ab	1.9317 ± 0.023 ab	1.9250 ± 0.019 ab	1.9483 ± 0.027 ab	1.9817 ± 0.040 a	1.8933 ± 0.018 b
Degree of polymerisation of Pigments(%)	6.5540 ± 0.103 b	6.9823 ± 0.200 a	6.7253 ± 0.297 a	6.7193 ± 0.154 a	6.9823 ± 0.235 a	6.8862 ± 0.332a	6.6852 ± 0.150 a
Tanning Power (NTU/mL)	279.17 ± 1.151 b	288.67 ± 5.872 a	291.52 ± 6.167 a	286.20 ± 3.884 a	293.28 ± 6.941 a	293.28 ± 0,012 a	285.25 ± 0.012 a

^a In the same row, different letters flag significant differences for p < 0.05. ^b Expresses as malvidin-3-glucoside. ^c Expresses as gallic acid



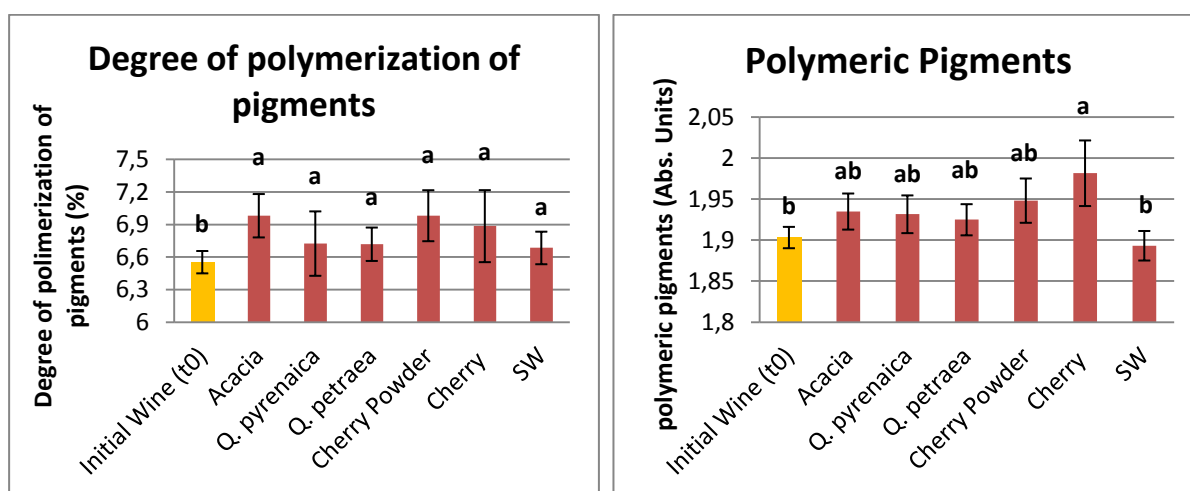
Wines aged in contact with: **Acacia** –acacia wood chips (*Robinia pseudoacacia*); **Q. pyrenaica** –oak wood chips from *Q. pyrenaica* specie; **Q. petraea** –oak wood chips from *Q. petraea* specie; **Cherry powder** –cherry wood chips powder (*Prunus avium*); **Cherry** –cherry wood chips (*Prunus avium*); **SW** – stainless steel vat

Figure 16 – Colored Anthocyanins and color intensity parameters of the wines ageing in contact with different wood chips and powder after 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA)

Figure 16 represents the parameters colored anthocyanins and color intensity. Regarding color intensity, there was a significant difference between Portuguese and French oak wood chips and the other woods studied. As oak is characterized by its high amounts of ellagitannins, this can be explained by the limitation of degradation processes such as the precipitation of condensed tannins and anthocyanin destruction, by the ellagitannins, thus enhancing color stability (Vivas and Glories 1996). Acacia and cherry showed a lower increase in color intensity, along with the standard wine, as they are characterized by low levels of hydrolysable tannins (De Rosso *et al.*, 2009a; Sanz *et al.*, 2011). Nevertheless, although there are significant differences between all different aging methods, this difference is not as big as to be perceived by human eye, as it can be seen by the sensorial analysis, where there weren't found any significant differences between color parameters in all different wines. This can be explained by the low levels of liberty in this analysis for this parameter, as there were not enough repetitions, leading us to the conclusion that this differences, although statistically significant, aren't significant in a practical manner.

The amount of colored anthocyanins showed a decrease between the initial wine and all wines at 90 days, except in the case of the wine aged in contact with *Quercus petraea* and *Quercus pyrenaica* wood chips. Monomeric anthocyanins are the predominant pigments in

young red wines. However, with ageing of red wine, the anthocyanin profile changes from monomeric to polymeric pigments due to the interaction of the latter ((-)-epicatechin and (+)-catechin) with colorless phenolic compounds (Liao *et al.*, 1992), which can explain the decrease observed for the parameter colored anthocyanins. Pérez-Prieto *et al.* (2003) suggested that the decrease of these pigments in wines matured in oak wood is probably due to anthocyanin degradation reactions different from the condensation reactions that lead to wine color stabilization. Wine aged in contact with both cherry wood powder and chips were the ones which showed the most significant decrease in colored anthocyanin content which is in accordance with Chinnici *et al.* (2011), in whose study, the samples aged in contact with cherry wood were the ones with the lower content in monomeric anthocyanins. Also De Rosso *et al.* (2009b) reported profound alterations in the anthocyanic profile in wine aged in contact with this wood, due to rearrangements, polymerizations and oxidation reaction of anthocyanins.

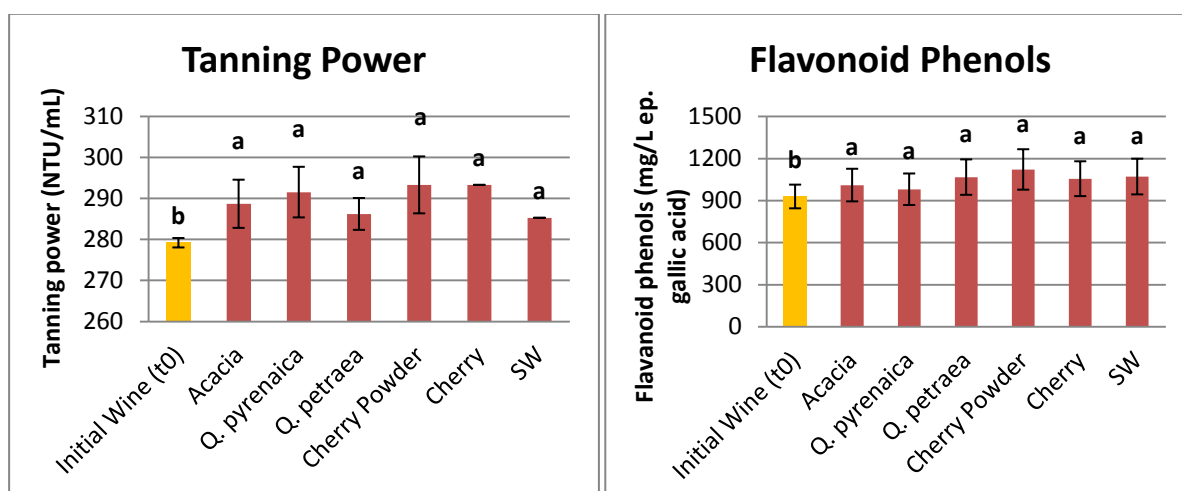


Wines aged in contact with: **Acacia** – acacia wood chips (*Robinia pseudoacacia*); **Q. pyrenaica** – oak wood chips from *Q. pyrenaica* specie; **Q. petraea** – oak wood chips from *Q. petraea* specie; **Cherry powder** – cherry wood chips powder (*Prunus avium*); **Cherry** – cherry wood chips (*Prunus avium*); **SW** –stainless steel vat

Figure 17 – Degree of polymerization of pigments and polymeric pigments parameters of the wines ageing in contact with different wood chips and powder after 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA)

The increase in the polymeric pigments fraction, and consequent increase in the degree of polymerization, as shown in figure 17, with significant differences between the wine which did not age in contact with wood of any kind (standard at 90 days and initial at t0) and the wines

aged in contact with wood, is thought to happen due to the reaction of anthocyanins with proanthocyanidins, either to direct polymerization or by acetaldehydes bridges. As the wine ages, the color evolves from a red color to a brown-red, which corresponds to a decrease in the content of colored anthocyanins and an increase in the polymeric pigments content (Somers, 1971).



Wines aged in contact with: **Acacia** – acacia wood chips (*Robinia pseudoacacia*); **Q.pyrenaica** – oak wood chips from *Q. pyrenaica* specie; **Q. petraea** – oak wood chips from *Q. petraea* specie; **Cherry powder** – cherry wood chips powder (*Prunus avium*); **Cherry** – cherry wood chips (*Prunus avium*); **SW** –stainless steel vat

Figure 18 – Tanning power and flavonoid phenols parameters of the wines ageing in contact with different wood chips and powder after 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA)

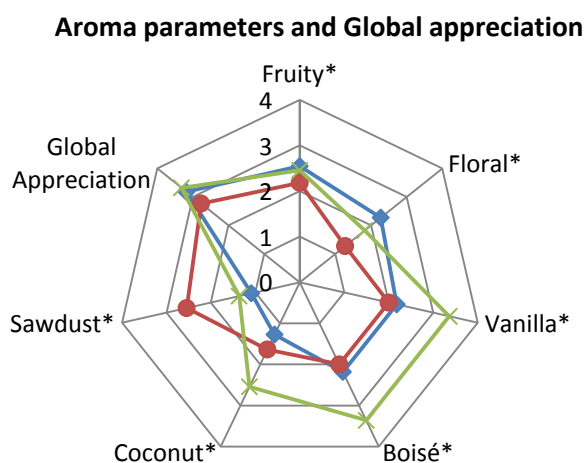
As can be seen in figure 18, from t0 to 90 storage days, the amount of flavonol phenols increased in all wines in contact with different woods, as well as the standard wine, due to the transfer of compounds from the wood to the wine (Jindra and Gallender, 1987). This results would make us expect a bigger concentration in the content of tannins, which is in accordance with the increase of the tanning power parameter.

With time, the amount of tanning power increased in all samples, as shown in figure 18. Although, once in the wine, ellagitannins are slowly but continuously being transformed giving rise to the formation of other compounds such as ethyl derivatives and the flavano-ellagitannins (Jourdes *et al.*, 2011), and a similar behavior could be expected from the gallotannins, it has been reported that during the first months of storage, polymerized flavonol derivatives (especially trimers and tetramers) can increase their content at the

expense of monomers and dimmers, mainly due to either direct or ethylidene-bridged condensation phenomena (Drinkine *et al.*, 2007). Furthermore, for wines aged in wood, polyphenols which are leaked from the wood can take part in these processes, augmenting the final tannin content. As condensed tannins influence bitterness and astringency, the presence of condensed tannins in cherry wood (De Rosso *et al.*, 2009a), may account for the higher tanning power of the wine aged in contact with this wood (chips and powder), although the difference between all wines at 90 days wasn't significant. Also, the tanning power for wine aged in acacia was the lowest, also not showing significant differences to all other wines at 90 days, which is in accordance with the low content in condensed tannins in this type of wood (Sanz *et al.*, 2010a, 2010b, 2012b).

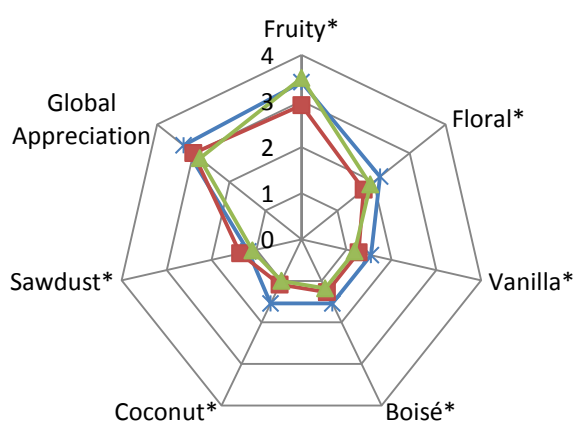
3.2 Sensorial characteristics

The results obtained of the sensory analysis for the wine ageing in contact with different wood chips and powder species and the standard wine (without contact with wood) during 90 storage days are shown in Figure 19 and 20.



An asterisk means values with significant differences ($p < 0,05$). ● Portuguese oak wood chips; ◆ Acacia wood chips; × French oak wood chips

Figure 19 - Sensorial analysis results for the red wine aged in contact with Portuguese, French and Acacia wood chips and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA)



An asterisk means values with significant differences ($p < 0,05$).; ■ Cherry wood chips; ▲ Standard Wine; × Cherry wood powder

Figure 20 - Sensorial analysis results for the red wine aged in contact with Cherry wood chips, Cherry wood powder and Standard wine at 90 storage days and analysis of variance and comparison of treatment means (ANOVA)

This picture shows two spider diagrams of the mean scores of wine's attributes that showed significant differences and wine's Global Appreciation. In these diagrams, the centre of the figure represents low intensity of each attribute increasing to an intensity of 5 at the perimeter.

The different wood chips and powder did not cause significant differences in all color and taste descriptors for all wines (including standard wine at 90 storage days). For aroma descriptors, the ones which produced significant statistical differences in the judge's punctuation between the wines aged in contact with wood and the standard wine were fruited, floral, vanilla, "boisé" coconut and sawdust.

The wine aged in contact with cherry powder showed an intermediate valuation of floral descriptor, especially high punctuation in the fruity aroma descriptor and low punctuation in vanilla aroma descriptor, comparing to all the other wines analyzed. The higher fruited character of this wine is reported also by Chinnici *et al.* (2011) that reported that Cherry wood can increase significantly cherry and red fruited notes in wine aroma. This wine also shows intermediate valuation for all three descriptors "boisé", coconut and sawdust. The wine aged in contact with Cherry wood chips showed an intermediate punctuation for fruity and floral descriptors and a low punctuation for all the other descriptors: vanilla, "boisé", coconut and sawdust.

Regarding the wine aged in contact with Acacia wood chips, it showed the significantly highest punctuation of all wines for floral descriptor and the lowest valuation for vanilla, "boisé", coconut and sawdust descriptors, and an intermediate punctuation in the fruity descriptor.

Regarding the wine aged in contact with *Quercus pyrenaica* wood chips, it has the highest significantly punctuation for the sawdust descriptor and significantly lower valuations for fruity, floral, vanilla and "boisé" descriptors, and an intermediate valuation for coconut descriptor.

Finally, the wine aged in contact with *Quercus petraea* wood chips showed significantly higher punctuations for vanilla, "boisé" and coconut descriptors and an intermediate punctuation for floral. In addition, the wine aged in contact with French oak wood chips showed lower punctuation for sawdust descriptor. The significant difference between these wines regarding "boisé" descriptor, which can be also referred as woody descriptor, could be explained as a result of significantly amounts of *trans* and *cis*- β -methyl- γ -octalactone

present in oak wood, especially for French oak wood (Cadahía and Fernández de Simón, 2004, 2008). Also, the descriptor vanilla has been strongly correlated to the concentration of *cis*- β -methyl- γ -octalactone in red wines (Spillman *et al.*, 1997), which suggest that this aromatic descriptor must be enhanced by the presence of other compounds such as this one, explaining the significant difference of the descriptor vanilla in wine aged in contact with French wood, as this wood has been reported to have high amounts of whisky-lactones (Cadahía and Fernández de Simón, 2004).

For global appreciation, the results show a slight preference for the wine aged in contact with Acacia wood chips, French wood chips and Cherry powder. However, no significant statistical difference in judge's punctuation has been noted for wine global appreciation descriptor between all wines analyzed.

4. Conclusions

In general, the differences between polymeric pigments and degree of polymerization allowed us to establish a difference between wines which did not age in contact with any wood and wines aged in contact with wood. With time, the amount of tanning power increased significantly throughout aging, in all samples, being that the higher tanning power was reported for the wine aged in contact with Cherry wood (chips and powder), and the lower for the wine aged in contact with Acacia wood chips, although the difference between all wines at 90 storage days wasn't significant. The amount of colored anthocyanins showed a decrease between the initial wine and all wines at 90 storage days, except in the case of the wine aged in contact with *Quercus petraea* and *Quercus pyrenaica* wood chips.

For the sensory analysis, the samples aged in contact with French and Acacia wood chips and Cherry wood powder obtained a higher punctuation on the global appreciation parameter, thus suggesting this are the kinds of aging more suitable for this wine, on the organoleptic field.

The results showed are not definitive, as several factors remain unknown such as the influence of wood concentration, aged time, interaction between phenolic compounds from wine and compounds extractable from wood and the relation between the chemical variation and sensory response. Thus, further work about this subject ought to be continued.

5. References

- Alañón M.E., Castro-Vázquez L., Díaz-Maroto M.C., Hermosín-Gutiérrez I., Gordon M.H., Pérez-Coello M.S., 2011.** Antioxidant capacity and phenolic composition of different woods used in cooperage. *Food Chem.* 129:1584-1590.
- Cabrita M.J., Barrocas Dias, C., Costa Freitas A. M., 2011.** Phenolic acids, phenolic aldehydes and furanic derivatives in oak chips: American vs. French oaks. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, Vol. 32, No. 2.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Jalocho J., 2003.** Changes in volatile compounds in Spanish, French, and American oak wood after natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 51:5923-5932.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Poveda P., Sanz M., 2008.** Utilización de *Quercus Pyrenaica* Willd. de Castilla y León en el Envejecimiento de Vinos. Comparación con Roble Francés y Americano; INIA: Madrid, pp 1-130.
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Sanz M., Poveda P., Colio J., 2009.** Chemical and chromatic characteristics of tempranillo, cabernet sauvignon, and merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels. *Food Chem.* 115:639–649.
- Cadahía E., Fernández de Simón, B., 2004.** Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano; INIA: Madrid pp 1-136.
- Cadahía E., Muñoz L., Fernández de Simón B., García-Vallejo M. C., 2001a.** Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49:1790- 1798
- Cadahía E., Varea S., Muñoz L., Fernández de Simón B., García-Vallejo M. C., 2001b** Evolution of ellagitannins in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49:3677-3684.
- Caldeira I., Clímaco M. C., Bruno de Sousa R., Belchior A. P., 2006.** Volatile composition of oak and chestnut wood used in brandy ageing: Modification induced by heat treatment. *J. Food Eng.* 76:202–211.

Chatonnet P. and Boidron J.N., 1989. Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1^{ere} partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. *Conn. Vigne Vin* 23:77-87.

Chatonnet P., Boidron J.N., Pons M., 1990. Élevage des vins rouges en fûts de chêne: évolution des certains composés volatils de leur impact aromatique. *Sci. Aliments* 10:565-587.

Chatonnet P., Dubordieu D., Boidron J. N., 1992. Incidence des conditions de fermentation et d'élevage des vins blancs secs en barriques sur leur composition en substances cédées par le bois de chêne. *Sci. Aliments* 12:665-685.

Chatonnet, P., and Dubourdieu, D., 1998. Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel aging of wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 49, 79–85.

Chinnici F., Natali N., Sonni F., Bellachioma A., Riponi C., 2011. Comparative Changes in color features and pigment composition of red wines aged in oak and cherry wood casks. *J. Agric. Food Chem.* 59:6575-6682.

Citron G., 2005. Uso del legno in enologia: specie botaniche utilizzate, anatomia e classificazione. *L'Informatore Agrario* 59(50):69–72.

Clímaco M. C., Rodrigues J., 2005. Quartolas e fragmentos de madeira de carvalho no envelhecimento de vinhos tintos. *Vida Rural* 1704:40-41.

De Coninck G., Jordão A.M., Ricardo-da-Silva J.M., Laureano O., 2006. Evolution of phenolic composition and sensory proprieties in red wine aged in contact with Portuguese and French oak wood chips. *J. Int. Sci. Vigne Vin* 40:23-34.

De Freitas V. e Mateus N., 2001. Structural features of procyanidin interactions with salivary proteins. *J. Agric. Food Chem.*, 49-2: 940-945

De Rosso M., Cancian D., Panighel A., Dalla-Vedova A., Flamini R., 2009a. Chemical compounds released from five different woods used to make barrels for aging wines and spirits: volatile compounds and polyphenols. *Wood Sci. Technol.* 43:375–385.

De Rosso M., Panighel A., Dalla-Vedova A., Stella L., Flamini R., 2009b. Changes in chemical composition of a red wine aged in acacia, cherry, chestnut, mulberry, and oak wood barrels. *J. Agric. Food Chem.* 57:1915–1920.

Drinkine J., Lopes P., Kennedy J. A., Teissedre P.-L., Saucier C., 2007. Ethylidene-Bridged Flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age. *J. Agric. Food Chem.* 55:6292-6299.

Dubois P., 1989. Apports du fût de chêne neuf a l'arôme des vins. *Rer. Fr. Oenol.* 120:19-24.

Fernández de Simón B. F., Estreruelas E., Muñoz Á. M., Cadahía E., Sanz M., 2009. Volatile Compound in Acacia, Chestnut, Cherry, Ash, and Oak Woods, with a View to Their Use in Cooperage. *J. Agric. Food Chem.* 57:3217-3227.

Fernández de Simón B. F., Muñoz I., Cadahía E., 2010. Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips. *J. Agric. Food Chem.* 58:9587-9596

Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., 1999a. Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung* 53:147-150.

Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., 1996. Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oakwoods. *J. Agric. Food Chem.* 44:1507-1511

Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., 1999b. Evolution of phenolic compounds in Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *J. Agric. Food Chem.* 47:1687-1694.

Fernández de Simón B., Sanz M., Cadahía E., Martínez J., Esteruelas E., Muñoz A.M., 2014. Polyphenolic compounds as chemical markers of wine ageing in contact with cherry, chestnut, false acacia, ash and oak wood. *Food Chem.* 143:66-76.

Fernández de Simón B., Sanz M., Cadahía E., Poveda P., Broto M., 2006. Chemical Characterization of Oak Heartwood from Spanish Forests of *Quercus pyrenaica* (Wild.). Ellagitannins, Low Molecular Weight Phenolic, and Volatile Compounds. *J. Agric. Food Chem.* 54:8314-8321.

Gortzi O., Metaxa X., Mantanis G., Lalas S., 2013. Effect of artificial ageing using different wood chips on the antioxidant activity, resveratrol and catechin concentration, sensory properties and colour of two Greek red wines. *Food Chem.* 141:2887-2895.

Jindra J.A. and Gallender J.F., 1987. Effect of American and French oak barrels on the phenolic composition and sensory quality of Seyval blanc wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 38:133-138.

Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., 2005. Comparison of volatile composition of cooperage oak wood of different origins (*Quercus pyrenaica* vs. *Quercus alba* and *Quercus petraea*). *Mitteilungen Klosterneuburg* 55:31-40.

Jordão A.M., Ricardo da Silva J.M., Laureano O., 2007. Ellagitannins from portuguese oak wood (*Quercus pyrenaica* Willd.) used in cooperage: influence of geographical origin, coarseness of the grain and toasting level. *Holzforschung* 61:155-160.

Joudes M., Michel J., Saucier C., Quideau S., Teissedre P. L., 2011. Identification amounts and kinetics of extraction of C-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Anal. and Bioanal. Chem.* 401:1531-1539.

Kadim D. and Mannheim C.H., 1999. Kinetics of phenolics extraction during ageing of model wine solutions and white wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:33-39.

Karvela E., Makris D., Kefalas P., Moutounet M., 2008. Extraction of phenolics in liquid model matrices containing oak chips: Kinetics, liquid chromatography-mass spectroscopy characterization and association with in vitro antiradical activity. *Food Chem.* 110:263-272.

Liao H., Cai Y., Haslam E., 1992. Polyphenol interactions. Anthocyanins: co-pigmentation and colour changes in red wines. *J. Sci. Food Agric.*, 59: 299-305

Masson G., Puech J.-L., Moutounet M., 1996. Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bulletin de l'O.I.V.* 785-786, 634-657.

Moutounet, M.; Puech, J. L.; Keller, R.; euillat, F. (1999). Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en oenologie: le phénomène de duramisation de ses conséquences. *Rev. Fr. Oenol.*, 174: 12-17.

O.I.V., 1990. Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins des moûts. *Office International de la Vigne et Du Vin*, Paris.

Perez-Magarino S., Gonzalez-San Jose M. L., 2004. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. *J. Agric. and Food Chem.* 52(5):1181–1189.

Pérez-Prieto L.J., López-Roca J.M., Gómez-Plaza E., 2003. Differences in major volatile compounds of red wines according to storage length and storage conditions. *J. of Food Comp. and Anal.* 16:697-705.

Puech J.-L., Feuillat F., Mosedale J.R., 1999. The tannins of oak heartwood: Structure, properties, and their influence on wine flavor. *Am. J. Enol. Vitic.* 50:469-477.

Ribereau-Gayon P., Dubourdieu D., Donèche B., Lonvaud-Funel A., 1998. Handbook of enology. I: The microbiology of wine and vinification, 410-419. Wiley, New York

Ribéreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B. & Lonvaud, A., 2003. Tratado de Enología: 2. Química del vino. Estabilización y tratamientos. Hemisferio Sur Ed., Buenos Aires

Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., Fernández de Simón B., Hernández T., et al., 2010a. Phenolic compounds in cherry (*Prunus Avium*) heartwood with a view to their use in cooperage. *J. Agric. and Food Chem.* 58:4907-4914.

Sanz M., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., Fernández de Simón B., Hernández T., et al., 2010b. Phenolic compounds in chestnut (*Castanea sativa* Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage. *J. Agric. and Food Chem* 56:9631-9640

Sanz M., Fernández de Simón B., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., 2012a. LC-DAD/ESI-MS/MS study of phenolic compounds in ash (*Fraxinus excelsior* L. and *F. americana* L.) heartwood. Effect of toasting intensity at cooperage. *J. of Mass Spect.* 47:905-918.

Sanz M., Fernández de Simón B., Cadahía E., Esteruelas E., Muñoz A.M., et al., 2012c. Polyphenolic profile as a useful tool to identify the wood used in wine ageing. *Anal. Chim. Acta* 732:33-45.

Sanz M., Fernández de Simón B., Esteruelas E., Muñoz A.M., Cadahía E., 2011. Effect of toasting intensity at cooperage on phenolic compounds in acacia (*Robinia pseudoacacia*) heartwood. *J. Agric. and Food Chem* 59:3135-3145.

Sanz M., Fernández de Simón B., Esteruelas E., Muñoz A.M., Cadahía E., 2012b. Polyphenols in red wine aged in acacia (*Robinia pseudoacacia*) and oak (*Quercus petraea*) wood barrels. *Anal. Chim. Acta* 732:83-90.

Singleton V.L., Sullivan A.R., Kramer C., 1971. An analysis of wine to indicate aging in wood or treatment with wood chips or tannic acid. *Am. J. Enol. Vitic.*, 22:161-166.

Smith A.L., Campbell C.L., Walker D.B., Hanover J.W., 1989. Extracts from black locust as wood preservatives: extraction of decay resistance from black locust heartwood. *Holzforschung* 43:293-296.

Somers T. C., 1971. The polymeric nature of wines pigments. *Phytochem.*, 10: 2175-2186.

Somers T.C. e Evans M.E., 1977. "Spectral evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, "chemical age". *J. Sci. Food Agric.*, 28: 279-287.

Spillman, P. J., Pollnitz, A. P., Liacopoulos, D., Skouroumounis, G. K., and Sefton, M. A., 1997. Accumulation of vanillin during barrel- aging of white, red, and model wines. *J. Agr. Food Chem.* 45:2584–2589

Sudraud P., 1958. Interpretation des courbes d'absorption des vin rouges. *Annales Technologie Agricole*, 7: 67-73.

Vivas N., Glories Y., 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. J. Enol. Vitic.* 47:103-107

Weeks S., Sefton M.A., 1999. Analysis of oak derived wine flavours. *Wine Ind. J.* 14:42-43.

IV. Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

Para que o uso de produtos alternativos de madeira seja feito de maneira a tirar o melhor partido tanto da madeira como do vinho, é necessário saber a sua reação da madeira à composição química do vinho e vice-versa. Neste trabalho, foi obtida mais informação sobre o impacto de todas as diferentes espécies de madeira no envelhecimento de vinho e consequentemente mais informação para os enólogos quando necessário escolher uma espécie de madeira para produção de vinho recorrendo a esta técnica.

No geral, as diferenças entre pigmentos poliméricos e grau de polimerização permitiram estabelecer uma diferença entre vinhos que não envelheceram em contacto com madeira e todos os vinhos que estiveram em contacto com as diferentes espécies de madeira. Ao longo do envelhecimento, e até ao fim dos 90 dias, o poder tanante aumentou significativamente em todas as amostras, sendo que o teor de poder tanante mais alto foi reportado no vinho envelhecido em contacto com madeira de Cerejeira (tanto pó como aparas) e o mais baixo no vinho envelhecido em contacto com madeira de Acácia, apesar da diferença entre todas as amostras no final dos 90 dias não ter sido significativa. Quanto ao teor de antocianinas coradas houve um decréscimo entre o vinho inicial (t_0) e o vinho ao fim dos 90 dias de envelhecimento, excecção no caso da amostra envelhecida em contacto com aparas de *Quercus petraea* e *Quercus pyrenaica*. Em todas as outras análises à composição química deste vinho, não houve diferenças significativas entre as amostras.

Quanto à análise sensorial, a madeira de Carvalho Francês, de Cerejeira, no caso do pó, e de Acácia foram as amostras que obtiveram pontuação mais alta na apreciação global. Apesar de não haver diferenças significativas neste parametro entre todas as amostras, este facto sugere que estas são as madeiras mais apropriadas para o envelhecimento este vinho, do ponto de vista organoléptico.

Os resultados obtidos não são definitivos, na medida em que vários factores como a influência da concentração de madeira aplicada ao vinho, tempo de envelhecimento, interação entre compostos fenólicos do vinho e compostos extraíveis da madeira e a relação entre a variação química e resposta sensorial do vinho não foram estudados.

Com base na pesquisa efectuada e resultados obtidos é possível apontar algumas linhas de futura investigação que possam conduzir a resultados mais recentes e mais consistentes. Em relação aos alternativos de madeira que não a de Carvalho, seria bastante interessante estudar qual a influência de diferentes aplicações bem como o efeito de várias madeiras em

dois ou mais vinhos com características químicas e sensoriais diferentes. Devido à importância deste tema, será de esperar que mais trabalhos surjam com o mesmo objeto de estudo, uma vez que vão melhorar a compreensão da utilização de produtos alternativos de madeira e da utilização de novas madeiras, cada vez mais procuradas pelos produtores e consumidores. São aspectos que deverão ser desenvolvidos num futuro próximo.

V. Anexos

Tabela de Análise de Variância dos resultados da Análise Sensorial. Na mesma linha, letras diferentes significam diferenças estatisticamente significativas ($p < 0.05$).

Vinhos envelhecidos em contacto com: A –Aparas de madeira de Acácia (*Robinia pseudoacacia*) ; CP – Aparas de Carvalho Português (*Quercus pyrenaica*); CF – Aparas de Carvalho Francês (*Quercus petraea*); B – Pó de Cerejeira (*Prunus avium*); C – Aparas de Cerejeira (*Prunus avium*); T – Vinho Padrão.

		A	CP	CF	B	C	T
		Média	Média	Média	Média	Média	Média
Cor	vermelho	4,00a	4,00a	4,00a	4,00a	3,9091a	4,00a
	castanho	1,2727a	1,0000a	1,1818a	1,1818a	1,2727a	1,3636a
Aroma	frutado	2,5455ab	2,1818b	2,4545ab	3,3636a	2,9091ab	3,4545a
	floral	2,2727a	1,2727b	1,8182ab	2,1818ab	1,7273ab	1,9091a
	baunilha	2,1818b	2,0000b	3,3636a	1,5455b	1,2727b	1,1818b
	boisé	2,1818b	2,0000b	3,3636a	1,5455b	1,2727b	1,1818b
	torrado	1,4545a	1,7273a	1,5455a	1,4545a	1,4545a	1,1818a
	fumé	1,4545a	2,0909a	1,5455a	1,6364a	1,3636a	1,3636a
	especiaria	1,8182a	1,6364a	1,9091a	1,7273a	2,1818a	1,8182 ^a
	coco	1,2727b	1,6364ab	2,5455a	1,5455b	1,0909b	1,0000b
	café	1,4545a	1,5455a	1,4545a	1,2727a	1,1818a	1,0000a
	tabaco	1,2727a	1,4545a	1,4545a	1,3636a	1,3636a	1,0000a
	prancha/serradura	1,0909b	2,5455a	1,3636b	1,1818b	1,3636b	1,0909b
	equilíbrio	3,0909a	2,5455a	3,2727a	2,8182a	2,9091a	3,0000a
Gosto	corpo	3,0909a	3,0909a	3,1818a	3,0909a	3,1818a	3,0909 ^a
	amargo	2,3636a	2,0909a	2,2727a	2,1818a	2,1818a	2,1818a
	adstringência	3,0909a	3,3636a	3,4545a	3,2727a	3,0909a	3,2727a
	persistência	3,0909a	3,0000a	3,1818a	3,1818a	2,7273a	3,0000a
	equilíbrio	3,0909a	2,7173a	2,9091a	2,9091a	2,7273a	2,6364a
Apreciação Global		3,0909a	2,7273a	3,1818a	3,1818a	2,9091a	2,7273a



Instituto Superior de Agronomia

Ficha de Prova de Vinho Tinto



Nome: _____

Data: ____ / ____ / ____

Sessão: _____

Prove os vinhos na ordem apresentada e classifique os diferentes atributos utilizando as seguintes escalas:

Para Cor, Aroma e Gosto: 1. Inexistente 2. Pouco Intenso(a) 3. Medianamente Intenso(a) 4. Intenso(a) 5. Muito Intenso(a)

Para Equilíbrio (Aroma e Gosto) e Avaliação Global: 1. Mediocre 2. Satisfatório 3. Bom 4. Muito Bom 5. Excelente

		VINHOS / CÓDIGOS													
CÔR	VERMELHO														
	CASTANHO														
AROMA	FRUTADO														
	FLORAL														
	BAUNILHA														
	BOISÉ														
	TORRADO														
	FUMÉ														
	ESPECIARIA														
	CÔCO														
	CAFÉ														
	TABACO														
	PRANCHA/SERRADURA														
	EQUILÍBRIO														
GOSTO	CORPO														
	AMARGO														
	ADSTRINGÊNCIA														
	PERSISTÊNCIA														
	EQUILÍBRIO														
APRECIÇÃO GLOBAL															

Observações: